-1503/2

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXII (XXVI)

Fasc. 1—2

SECȚIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1976

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS DOKUMENTÁCIÓS KÖZPONT 1883

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXII (XXVI)

Fasc. 1—2

SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1976

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. em. dr. doc. GH. ALEXA, prof. em. ing. D. ATANASIU, prof. ing. C. CALISTRU, prof. ing. T. GOLGOȚIU, prof. dr. doc. D. MANGERON (secretar), conf. ing. A. MARCHIȘ, prof. dr. doc. D. RUSU, acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU (președinte)

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

Prof. dr. doc. M. DIMA
Prof. dr. doc. GH. CHIRIȚĂ
Conf. ing. GH. BOTEZ

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Prof. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar de redacție)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 1—2 1976

Secţia II

CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

SUMAR

I. BERDAN şi N. CALU, Stabilirea Tl (III) prin formare de combinaţii complexe de tipul halogenotalat (III) cu cationul $[(CH_3)_3S]^+$ (franc., rez. rom.) · 7

B. S. RATHOR (India), Studii cinetice referitoare la reacţia dintre brom şi acidul acetic (engl., rez. rom.) · 17

GH. IONESCU, AL. DUCA şi N. AELENEI, O nouă reacţie catalitică pentru determinarea urmelor de Co^{2+} (engl., rez. rom.) · · · · · · · · · · · · 23

CORNELIA IOAN, Comportarea polarografică a colorantului Violet B (C.I. 15 670) în amestec apă — etanol (rom., rez. franc.) · · · · · · · · · · · 31

RODICA SMOCOT şi ST. IVĂŞCANU, Contribuţii la obţinerea straturilor de crom cu duritate şi microrugozitate impuse (franc,. rez. rom.) · · · · · · · · 37

RADU Z. TUDOSE şi GH. CRISTIAN, Mecanismul uscării materialelor (I) (rom., rez. engl.) · 43

TATIANA LIXANDRU, LUCIA TĂTARU, I. MAZILU şi I. COCÎRLĂ, Contribuţii la studiul polimerizării şi copolimerizării unor derivaţi vinilici substituiţi (engl., rez. rom.) · 55

BORIS ARVENTIEV şi HEINRICH WEXLER, Reacţia dintre 2-aminobenzofenona şi izotiocianaţi de aril (engl., rez. rom.) · · · · · · · · · · · · · 67

CORNELIU ONISCU şi GH. BOTEZ, Studiul procesului de clorosulfonare al esterilor etilici ai acizilor clorfenoxiacetici (rom., rez. engl.) · · · · · · · · 73

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XXII (XXVI), Fasc. 1—2 1976

Section II

CHEMISTRY and CHEMICAL ENGINEERING

CONTENTS

Pp.

I. BERDAN et N. CALU, Stabilisation du Tl(III) par formation de combinaisons complexes de type halogénothallate (III) avec le cation $[(CH_3)_3S]^+$ (French, Romanian summary) 7

B. S. RATHOR (India), Kinetic Studies of the Reaction between Bromine and Citric Acid (English, Romanian summary) 17

GH. IONESCU, AL. DUCA and N. AELENEI, A new Catalytic Reaction for the Determination of Co^{2+}-Traces (English, Romanian summary) 23

CORNELIA IOAN, Le comportement polarographique du colorant Ériochrome Violet B (C.I. 15 670) dans le mélange eau – éthanol (I) (Romanian, French summary) 31

RODICA SMOCOT et ST. IVĂŞCANU, Contributions à l'obtention des couches de chrome à dureté et microrugosité imposées (French, Romanian summary) 37

RADU Z. TUDOSE and GH. CRISTIAN, The Material Drying Mechanism (I) (Romanian, English summary) 43

TATIANA LIXANDRU, LUCIA TĂTARU, I. MAZILU and I. COCÎRLĂ, Contributions to the Study of Polymerization and Copolymerization of some Substituted Vinyl Derivatives (English, Romanian summary) 55

BORIS ARVENTIEV and HEINRICH WEXLER, The Reaction of 2-Aminobenzophenone with Arylisothiocyanates (English, Romanian summary) . . . 67

CORNELIU ONISCU and GH. BOTEZ, Study on Chlorosulfonation Process of Ethylic Esters of Chlorophenoxyacetic Acids (Romanian, English summary) 73

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XXII (XXVI), Вып. 1—2 1976

Секция II

ХИМИЯ и ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
И. БЕРДАН и Н. КАЛУ, Стабилизация Tl (III) путем образования комплексных соединений вида галогеноталлат (III) с катионом $[(CH_3)_3S]^+$ (франц., рез. рум.)	7
Б. С. РАЗОР (Индия), Кинетические исследовании реакции между брома и уксусной кислоты (англ., рез. рум.)	17
Г. ПОНЕСКУ, АЛ. ДУКА и Н. АЕЛЕНЕЙ, Новая кинетическая реакция для Co^{2+}-следов анализа (англ., рез. рум.)	23
КОРНЕЛЯ ЙОАН, Полярографическое поведение красителя Ериокром виолетт (C.I. 15 670) в смеси вода — этанол (I) (рум., рез. франц.)	31
РОДИКА СМОКОТ и ШТ. ИВЭШКАНУ, К изучению получения хромовых слоев имеющих определенные прочность и микрошероховатость (франц., рез. рум.)	37
РАДУ З. ТУДОСЕ и Г. КРИСТИАН, Механизм сушки материалов (I) (рум., рез. англ.)	43
ТАТЬЯНА ЛИКСАНДРУ, ЛУЧИЯ ТЭТАРУ, И. МАЗИЛУ и И. КОКЫРЛЭ, К вопросу о полимеризации и сополимеризации некоторых замещенных виниловых производных (англ., рез. рум.)	55
БОРИС АРВЕНТЬЕВ и ГЕЙНРИХ ВЕКСЛЕР, К реакции 2-аминобензофенона с арилизотиоцианатами (англ., рез. рум.)	67
КОРНЕЛЮ ОНИСКУ и Г. БОТЕЗ, Изучение процесса хлоросульфирования сложных эфиров хлорфеноксиуксусных кислот (рум., рез. англ.)	73

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 1—2, 1976
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 546.683.3

STABILISATION DU Tl(III) PAR FORMATION DE COMBINAISONS COMPLEXES DE TYPE HALOGÉNOTHALLATE (III) AVEC LE CATION $[(CH_3)_3S]^+$

PAR

I. BERDAN et N. CALU

1. Introduction

Compte tenu de la stabilité réduite des combinaisons TlX_3 où X = F, Cl, Br, on a dirigé les recherches vers de nouvelles méthodes de renforcer et de maintenir cet état élevé d'oxydation Tl (III). On a synthétisé, de la sorte, une série de halogénures complexes en stabilisant les anions de type $[TlX_n]^{3-n}$, où $n = 4 \ldots 6$, par des cations différents, à savoir: $[R_4N]^+$, $[R_4P]^+$, $[R_4As]^+$, M^+ (M = métal alcalin), NH_4^+, etc. [1] ... [4]. On a établi pour ces complexes des corrélations entre la stéréochimie des anions halogénothallates (III) et la nature du cation. Mais les conclusions des différents auteurs ne vont pas toujours ensemble.

Tandis que l'anion $TlCl_4^-$ adopte invariablement une symétrie tétraédrique, l'anion $TlBr_4^-$ emprunte quelquefois la forme tétraédrique, quelquefois celle plan-quadratique. Quant à celle de l'anion TlI_4^-, les opinions sont des plus contradictoires.

En continuant l'étude des halogénothallates (III) avec d'autres cations on gagne des nouvelles informations concernant la structure et les propriétés des complexes anioniques avec le Tl(III).

2. Résultats et discussions

2.1. La synthèse des combinaisons complexes de type $[(CH_3)_3S]_{n-3}[TlX_n]$

On a employé les halogénures $TlCl_3$ et $TlBr_3$ et les sels de sulfonium $[(CH_3)_3S]X$, où X = Cl, Br, I.

On a préparé les halogénures de Tl(III) en oxydant des suspensions de halogénures de Tl (I) dans l'acétonitryle, avec du chlore gazeux, respectivement avec du brome liquide. En éloignant l'excès de halogéne et du solvent, on sépare les sels TlX_3 cristallisés.

En ce qui concerne l'autre réactant, le chlorure et le bromure de triméthylsulfonium, on l'a préparé en partant de $[(CH_3)_3S]$ I dont la préparation est relativement facile, par la méthode de l'échange ionique, en utilisant un anionite de type Lewatit MN. En évaporant ensuite les solutions obtenues après l'échange ionique, on obtient les substances respectives à l'état de cristaux.

La synthèse proprement dite des nouvelles combinaisons a été réalisée en ajoutant le halogénure de triméthil-sulfonium à la solution de $TlCl_3$ ou $TlBr_3$, en quantité stoéchiométrique, en milieu d'acétonitryle. On évapore la quantité de solution obtenue jusqu'à la moitié de son volume initial et on la refroidit avec un mélange glace — chlorure de sodium. Le produit formé se sépare à l'état cristallin. On filtre, on lave à l'éther éthylique, on sèche sur H_2SO_4.

Par la même méthode on a obtenu des sels complexes contenant des anions mixtes de type TlX_3Y^- er $TlX_2Y_2^-$, où X= Cl et Y = Br ou I. L'analyse a confirmé la formation de ces anions comme des espèces chimiques définies et non pas comme des mélanges d'anions $[TlX_n]^{3-n}$.

De la même manière on a préparé à l'état cristallin une série de 8 complexes de type $[(CH_3)_3S]_{n-3}\ [TlX_n]$. En même temps ont été mises en évidence, en solution, par des méthodes spectrophotométriques, d'autres espèces anioniques qui correspondent à $n > 5$.

La formation des complexes étudiés a lieu d'après les équations suivantes :

(1) $$TlX_3 + [(CH_3)_3S]X = [(CH_3)_3S]\ [TlX_4], \text{ où } X = Cl,\ Br,$$

(2) $$[(CH_3)_3S]\ [TlX_4] + 4[(CH_3)_3S]\ I = [(CH_3)_3S]\ [TlI_4] + 4[(CH_3)S]X,$$

(3) $$[(CH_3)_3S]\ [TlCl_4] + [(CH_3)_3S]Cl = [(CH_3)_3S]_2\ [TlCl_5],$$

(4) $$[(CH_3)_3S]\ [TlCl_4] + [(CH_3)_3S]X = [(CH_3)_3S]\ [TlCl_3X] + [(CH_3)_3S]Cl,$$

(5) $$[(CH_3)_3S]\ [TlCl_4] + 2[(CH_3)_3S]\ X = [(CH_3)_3S]\ [TlCl_2X_2] + 2[(CH_3)_3S]\ Cl, \quad \text{où } X = Br,\ I.$$

La solubilité dans l'eau de ces produits décroît dans la série Cl > Br > I, de sorte que les combinaisons avec l'iode sont pratiquement insolubles. De même, leur solubilité dans les solvents organiques : benzène, acétone, éther éthylique et acétonitryle est très réduite.

2.2. Caractérisation des complexes de type $[(CH_3)_3S]_{n-3}[TlX_n]$

Ces complexes ont été caractérisés en nous basant sur leur investigation à l'aide des méthodes chimiques et physiques, à savoir: analyse ,élémentaire, détermination des masses moléculaires et des conductibilités électriques molaires, spectres électroniques et spectres d'absorption infra-rouge (IR), tant dans le domaine 5 000 ... 650 cm^{-1} que dans celui des basses fréquences, (400 ... 200 cm^{-1}). Les résultats des études spectrales dans le domaine IR constitueront le sujet d'une Note subséquente.

Les données de l'analyse élémentaire sont concentreés dans le tableau 1.

En nous basant sur les résultats expérimentaux, trouvés en concordance avec ceux des calculs théoriques, on a atribué aux complexes étudiés les formules brutes correspondantes.

Ces produits, à l'état solide, ont été soumis à des déterminations de masses moléculaires, de conductibilité électrique molaire, etc. Une partie de ces résultats est contenue dans le tableau 2.

Tableau 1

Analyse élémentaire des complexes thalliques à cation $[(CH_3)_3S]^{+}$*)

Formule du complexe	C%		H%		Tl%		X%	
	c.	t.	c.	t.	c.	t.	c.	t.
$[(CH_3)_3S]\ [TlCl_4]$	8,51	8,25	2,12	1,81	48,32	48,71	33,52	33,02
$[(CH_3)_3S]\ [TlBr_4]$	5,98	6,21	1,49	1,62	33,98	34,22	53,20	53,77
$[(CH_3)_3S]\ [TlI_4]$	5,70	6,01	1,12	1,24	25,90	26,24	64,33	63,85
$[(CH_3)_3S]_2\ [TlCl_5]$	13,41	13,81	3,35	3,12	38,09	37,59	33,03	32,57
$[(CH_3)_3S]\ [TlCl_3Br]$	7,69	8,01	1,96	2,04	43,98	44,25	—	—
$[(CH_3)_3S]\ [TlCl_3I]$	6,99	7,48	1,76	1,43	39,71	40,11	—	—
$[(CH_3)_3S]\ [TlCl_2Br_2]$	7,02	6,75	1,75	2,07	39,89	40,21	—	—
$[(CH_3)_3S]\ [TlCl_2I_2]$	5,93	5,49	1,49	1,28	33,72	33,25	—	—

*) c. — calculé ; t — trouvé.

Tableau 2

Données concernant quelques propriétés physiques des complexes thalliques à cation $[(CH_3)_3S]^{+}$*)

Formule du complexe	M		Couleur	Point de fusion °C	Λ_M $\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$	
	c.	t.			C_2H_5-OH absolu	$CH_3-C\equiv N$
$[(CH_3)_3S]\ [TlCl_4]$	425	402	blanc	135	138	145
$[(CH_3)_3S]\ [TlBr_4]$	601	560	jaune	160	131	133
$[(CH_3)_3S]\ [TlI_4]$	789	806	rouge	185	142	136
$[(CH_3)_3S]_2\ [TlCl_5]$	535	518	blanc	140	234	240
$[(CH_3)_3S]\ [TlCl_3Br]$	467	436	blanc	143...145	140	148
$[(CH_3)_3S]\ [TlCl_3I]$	514	506	jaune	147...148	133	137
$[(CH_3)_3S]\ [TlCl_2Br_2]$	512	508	jaune	153	141	128
$[(CH_3)_3S]\ [TlCl_2I_2]$	606	578	orange	157...158	143	145

*) c. — calculé, t. — trouvé.

Les déterminations des masses moléculaires ont été éfectuées par la méthode cryoscopique dans le dioxane. D'autres solvents ont été inutilisables à cause de la solubilité réduite des complexes étudiés. Les données expérimentales prouvent que ces complexes sont mononucléaires.

La conductibilité électrique molaire, déterminée à l'aide d'un conductomètre de type OK-102, correspond à des électrolytes 1 : 1, à l'exception du complexe à anion $TlCl_5^{2-}$ où la valeur $\Lambda_M = 234(240)$ correspond à un comportement d'électrolyte 1 : 2.

La formation des espèces anioniques de Tl(III) a été suivie par l'étude des spectres d'absorption électronique, en ultra-violet (UV) et visible. Les déterminations d'absorbance ont été efectuées avec un spectrophotomètre de type Spekord UV-VIS.

En solution aqueuse, à pH ≈ 3, $TlCl_3$ présente une bande d'absorption à $\lambda_{max} = 238$ nm ($\varepsilon_{max} = 0{,}6 \cdot 10^4$). Dans les mêmes conditions, $TlBr_3$ présente deux bandes d'absorption à $\lambda_{max} = 207$ nm ($\varepsilon_{max} = 2{,}5.10^4$) et $\lambda'_{max} = 273$ nm ($\varepsilon'_{max} = 2.10^4$). Le spectre d'absorption des halogénures de triméthyl-sulfonium présente une bande étendue à λ'_{max} dans le UV éloigné pour $\mathbf{X} = Cl$ et des bandes à $\lambda_{max} = 212$ nm et $\lambda'_{max} = 208$ nm, pour $\mathbf{X} = Br$, respectivement $\mathbf{X} = I$.

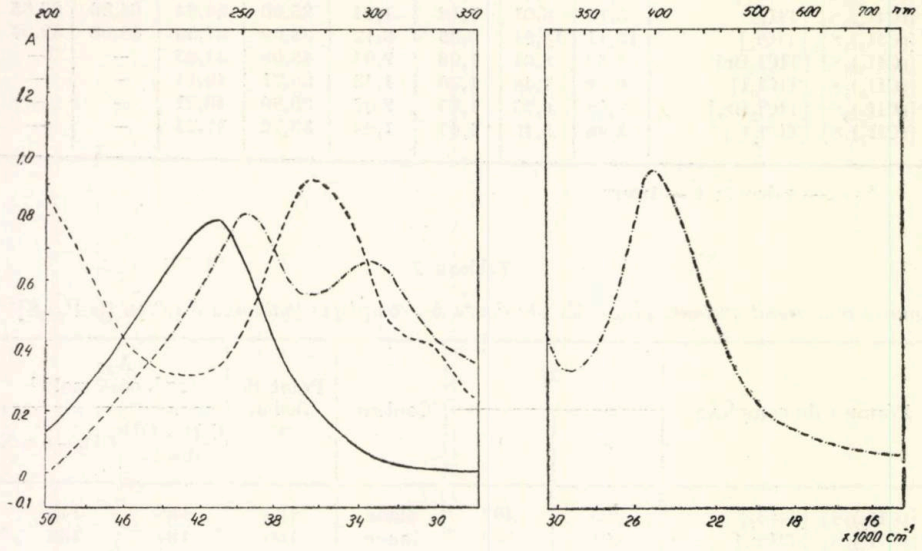


Fig. 1. — Spectres d'absorption, en UV et visible, des solutions des complexes thalliques, $[(CH_3)_3S]\,[TlX_4]$: 1° en UV : —— X = Cl ; $C = 0{,}8 \cdot 10^{-4}$ mols/l, – – – X = Br ; $C = 0{,}8 \cdot 10^{-4}$ mols/l, –·– X = I ; $C = 0{,}6 \cdot 10^{-4}$ mols/l ; 2° dans le visible : –·– X = I ; $C = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ mols/l. Cuve : 1 cm ; solvent : alcool éthylique p.a.

Les spectres d'absorption dans le UV et dans le visible des complexes à anions $TlCl_4^-$ ($\mathbf{X} = Cl, Br$) sont représentés dans la fig. 1.

Par rapport avec les mêmes espèces anioniques $[TlX_n]^{3-n}$, stabilisées par d'autres cations, on observe des petites différences dans la position des maxima d'absorption. Il y a des auteurs [5] qui prouvent que les spectres des espèces avec Tl(III) et qui contiennent l'anion $TlBr_4^-$, ne souffrent pas des modifications lorsqu'on ajoute un excès de halogénure de tétraalkil-ammonium ou -arsonium, contrairement à ce qui arrive pour l'espèce $TlCl_4^-$. Pour les complexes ayant $[(CH_3)_3S]^+$ pour cation, étudiés par nous, on trouve que pour $TlBr_4^-$ (mais pas pour TlI_4^-) en ajoutant un excès de $[(CH_3)_3S]Br$, le brome déplace le maximum de la première bande d'absorption du $TlBr_4^-$, par effet bathochrôme (fig. 2).

Les effets bathochrômes observés on les rélie à la possibilité de formation d'anions de type $[TlBr_5]^{2-}$, quoique des halogénures complexes de cette forme n'aient pas été isolés.

Les spectres électroniques des complexes contenant des anions—ligands mixtes indiquent, contrairement à ce que la littérature laisse supposer jusqu'à présent [6], la formation d'espèces chimiques bien définies. Dans tous les cas étudiés, la loi de Beer se vérifie pour certains domaines de concentration (fig. 3).

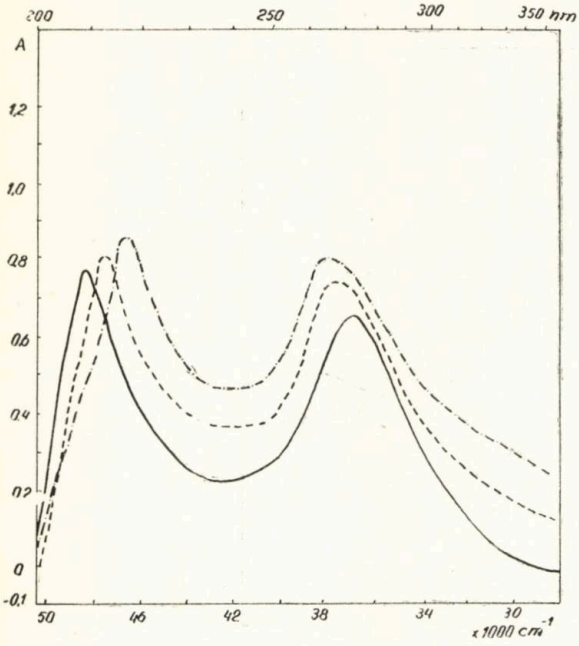


Fig. 2. — Spectres d'absorption électronique des espèces complexes qui contiennent l'anion de type $[TlBr_n]^{3-n}$: —— $TlBr_3$; $C = 0{,}3 \cdot 10^{-4}$ mols/l, - - - $[(CH_3)_3S][TlBr_4]$; $C = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ mols/l, -·- 4 ml solution $[(CH_3))_3S]$ $[TlBr_4]$, $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ mols/l + 2 ml solution $[(CH_3)_3S]$ Br, $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ mols/l (solutions en alcool éthylique p.a.)

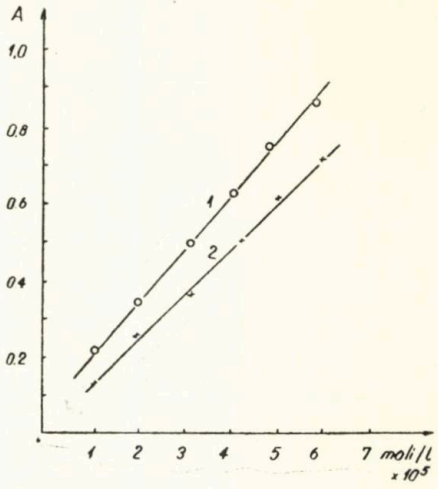


Fig. 3. — Verification de la loi de Beer sur des solutions alcooliques des complexes $[(CH_3)_3S][TlCl_3Y]$; Y = Br, I : 1° λ_{max} = 254 nm, Y = I ; 2° λ_{max} = 251 nm, Y = Br.

Les spectres d'absorption des complexes à anions — ligands mixtes (fig. 4) démontrent que la substitution du ligand Cl^- par Br^- ou I^- entraine des modifications dans la position et l'intensité des bandes d'absorption propres au complexe à anion $TlCl_4^-$.

À l'aide des spectres d'absorption électronique des espèces complexes à anion TlX_4^- on peut analyser la nature des bandes d'absorption et les types de transition électronique qui les engendrent. Notons d'abord que les bandes d'absorption des spectres des halogénures complexes avec des cations métalliques appartenant aux groupes principaux [7] sont attribuées aux transitions de type halogène → metal, c'est-à-dire à un électron appartenant à un orbital π du halogène sur l'orbital $s(a_{1g})$ du métal. En même temps, pour des complexes métalliques de type MX_4^{2-} (M = Hg, Pb, etc.) en symétrie tétraédrique, les transitions „interhalogène" de type $np^6 \rightarrow np^5(n+1)s$ sont admises. On peut alors interpréter les spectres électroniques des anions TlX_4^- comme semblables aux combinaisons HgX_4^{2-}, isoélectroniques, en faisant quelques

précisions. Pour le Tl (III) à électronégativité optique supérieure à celle du Hg(II), les bandes d'absorption apparaissent normalement à des énergies moindres.

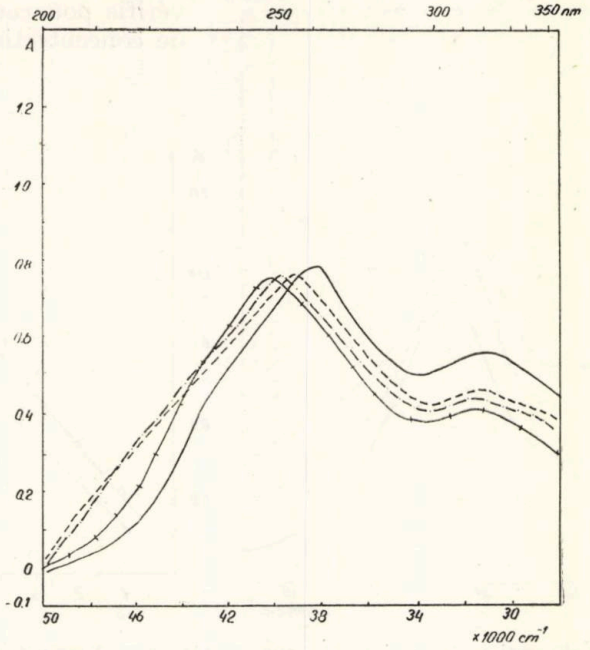


Fig. 4. — Spectres d'absorption en UV d'une espèce mixte $TlCl_3X^-$ et $TlCl_2X_2^-$: —— X = Br ; $C = 7{,}0 \cdot 10^{-5}$ mols/l, – – – X = I ; $C = 5{,}0 \cdot 10^{-5}$ mols/l, –·– X_2 = Br_2 ; $C = 7{,}0 \cdot 10^{-5}$ mols/l, –|–|– $X_2 = I_2$, $C = 5{,}0.10^{-5}$ mols/l. Cuve : 1 cm ; solvent : alcool éthylique p.a.

Entre les deux types de transitions possibles, celles de type halogène (π) → métal (a_{1g}) sont plus intenses, donc elles se superposent sur les transitions de type „interhalogène", en les recouvrant. L'importance des transitions de ce type croît dans la série I < Br < Cl, pendant que l'électronégativité du halogène décroît. En réalité, les spectres électroniques se compliquent en suivant l'ordre établi, sans doute aussi à cause d'autres contributions.

3. Conclusions

Le cation $[(CH_3)_3S]^+$ forme avec les anions halogénothallates (III) des sels complexes. Avec ces réactants on a synthétisé une série de huit sels complexes, pas encore signalés dans la littérature de spécialité.

Les composés synthétisés à l'état cristallin ont été analysés par des méthodes chimiques et physiques qui ont permis à établir qu'on a à faire avec des espèces mononucléaires de type électrolyte 1 : 1 et 1 : 2, à formule

générale $[(CH_3)_3S]_{n-3}[TlX_n]$, où X = Cl, Br, I et $n = 4$ et 5. Pour $n = 5$ on a séparé à l'état solide seulement le complexe à X = Cl. Il est possible que dans la solution existent des espèces avec $TlCl_6^{3-}$, $TlBr_5^{2-}$ etc. Les spectres électroniques des complexes étudiés sont interprétés comme étant générés par des transitions halogène → metal et aussi par des transitions interhalogéniques.

Reçue le 25 novembre 1975

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de Chimie et Technologie
Anorganique

BIBLIOGRAPHIE

1. Cotton F. A., Johnson B. F. G., Wing R. M., Inorg. Chem, 4, 502 (1958).
2. Zaslow B., Rundle R. E., J. Chem. Phys., 61, 490 (1957).
3. Mathews R. W., Walton R. A., J. Chem. Soc., A, 269 (1968).
4. Watanabe T., Atoji M., J. Amer. Chem. Soc., 72, 3819 (1950).
5. McWhinnie W. R., J. Chem. Soc., A, 889 (1966).
6. Davies J. E. D., Long D. A., J. Chem. Soc., A, 2050 (1968).
7. Walton R. A., Coord. Chem. Rev., 6, 11 (1971).

STABILIZAREA Tl(III) PRIN FORMARE DE COMBINAŢII COMPLEXE DE TIPUL HALOGENOTALAT(III) CU CATIONUL $[(CH_3)_3S]^+$

(Rezumat)

Tl(III) din TlX_3 (X = F, Cl, Br), cu o stabilitate relativ redusă, devine mai stabil în complecşii cu liganzi X^- şi cationul $[(CH_3)_3S]^+$. În acest mod s-a obţinut o nouă serie de săruri complexe, de tipul $[(CH_3)_3S]_{n-3}[TlX_n]$. Aceşti complecşi se obţin uşor, în reacţia dintre TlX_3 şi $[(CH_3)_3S]X$, în acetonitril, cînd se separă sub forma unor cristale, stabile în aer şi umiditate. Prin analiză elementară, determinări de mase moleculare şi de conductibilitate electrică molară s-a stabilit că noii produşi sînt specii chimice mononucleare, electroliţi de tipul 1 : 1 şi 1 : 2, respectiv cu $n = 4$ şi $n = 5$. Studiul benzilor de absorbţie din ultra-violet şi vizibil permit unele observaţii cu privire la structura şi proprietăţile acestor complecşi.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 1—2, 1976
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 546.14;547.477.1

KINETIC STUDIES OF THE REACTION BETWEEN BROMINE AND CITRIC ACID

INFLUENCE OF HYDROGEN ION CONCENTRATION

BY

B. S. RATHOR

1. Introduction

A survey of literature revealed that the citric acid has been estimated by different oxidising agents [1]...[3], but no attempt seems to have been made to oxidise citric acid stoichiometrically to carbondioxide and water by bromine and to study its reaction mechanism.

2. Experimental

2.1. Materials

All the chemicals used were B.D.H. Analar products and were used without any further purification.

2.2. Procedure

To 25 ml of 0.025 molar bromine solution (containing 16 g KBr per litre) was added the requisite quantity of buffer which did not have any catalytic effect on the reaction rate. After 30 min at constant temperature, 25 ml of 0.025 mol citric acid solutions (kept at the same temperature) were added (except in cases of Tables 1 A and 1 B) and the whole made upto 100 ml. The bottles containing the reaction mixture were covered with black paint to avoid photochemical action. The timer was started during mixing. Samples (10 ml) were removed at known intervals and to it were added 8 ml of 1 N KI solution and 7.0 m NH_2SO_4. The iodine evolved was titrated against 0.05 N Hypo solution using starch as indicator. The difference between the two titre values (i.e. of blank and that of reaction mixture) at definite intervals of time represented the amount of citric acid oxidised at a particular stage. The hypobromite content of the solution was determined by arsenite method [4] and used for calculation of the rate constants.

2.3. Reaction Rates

The following tables indicate the nature of results obtained. Graphs were plotted for all the results and the specific rate constants k_1 (first order — Table 1A and 1B) and k_2 (second order constants using equivalent concentration of reactants — Table 2) obtained from the slopes of log $(a-x)$ and $1/a - x$ respectively against time.

Table 1A

First Order Constant with Respect to Citric Acid

Hypobromite	$= 9.40 \times 10^{-3}$ M	Temp.	$= 35° \pm 0.05°C$
Citric acid	$= 0.104 \times 10^{-3}$ M	Hypo	$= 0.01$ N
Mean pH	$= 4.35$	k_1	$= 0.57 \times 10^{-3}$ min.$^{-1}$

Table 1B

First Order Constant with Respect to Hypobromite

Hypobromite $= 1.24 \times 10^{-3}$ M; Temp. $= 35° \pm 0.05°C$; Hypo $= 0.001$ N

Potassium Citrate $\times 10^{-2}$	5.00	2.50	2.00	1.66	1.00
$k_1 \times 10^{-2}$ [min^{-1}]	3.4200	1.7130	1.3750	1.0850	0.7140
k_1/Potassium Citrate	0.6840	0.6852	0.6875	0.6537	0.7140

Mean value of k_1/Potassium citrate $= 0.6849 \pm 0.0291$ mole^{-1} min. $^{-1}$

Table 2A

Hypobromite $= 5.78 \ldots 6.15 \times 10^{-3}$ M
Temp. $= 35° \pm 0.05$ °C
Citric acid $= 0.64 \ldots 0.68 \times 10^{-3}$ M
Hypo $= 0.005$ N

Mean pH	k Sec.$^{-1}$ mole^{-1}. l $\times \times 10^3$	Observations
3.15	0.10	
4.55	6.26	
5.35	42.66	
6.15	60.67	
6.85	40.66	
6.75	44.66	Sulphate added 0.1 M 25 ml
6.75	40.66	Chloride added 0.1 M 25 ml
7.75	39.33	
8.09	35.33	
8.70	28.20	
9.90	10.46	
11.70	1.40	

Table 2B

Second Order Constant at Different Temperature at pH ≈ 7.75

Temperature °C	k Sec^{-1} . mole^{-1} . l $\times 10^3$
30	35.10
35	39.33
40	45.33

3. Results and Discussions

It has been found possible to estimate citric acid quantitatively with bromine within a time limit of 4 hours at pH $\approx$ 6 using 50% excess of the oxidant when CO_2 and water were produced as the end products.

The reaction has been studied with a view to identify the actual reactive species and also to ascertain the influence of pH on the reaction rate. The reaction has been shown to be of first order with respect to each of the reactants (Tables 1A and 1B), the total order being 2. The results in Table 2A indicate that the reaction is fastest at pH$\approx$6.15. The effect of addition of electrolytes like Cl^{1-} and SO_4^{2-} showed that chloride had no appreciable effect but SO_4^{2-} had a positive effect on reaction rate. However, the rate constant decreases with the increase of bromide ion concentration which is indicative of the fact that here the reaction with hypobromous acid is faster than that of molecular bromine (Table 3).

Table 3

Bromine = 6.25×10^{-3} M
Citric acid = 0.678×10^{-3} M
Temp. = $35° \pm 0.05°C$
Hypo = 0.005 N

A. Mean pH $\approx$ 6.15

No.	Bromide concentration	k $Sec^{-1} . mole^{-1} . 1 \times 10^2$
1	Nil	25.00
2	0.20 M	1.20
3	0.25 M	0.86
4	0.33 M	0.66

B. Mean pH $\approx$ 3.15

Unbuffered hypobromous acid	k $Sec^{-1} . mole^{-1} . 1 \times \times 10^{-3}$
	54.00

C. Mean pH $\approx$ 6.60

Buffered hypobromous acid	k $Sec^{-1} . mole^{-1} . 1 \times \times 10^{-3}$
	53.33

The temperature coefficient has been found to be of the order of 1.56 (30° ... 35°C) and 1.15 (35° ... 40°C) (Table 2B). The ΔE, ΔF and ΔS were 16.55 kcal/mole, 17.74 kcal/mole and — 3.94 e.u. at pH $\approx$ 6.15.

The reaction rate increases at first with the rise in pH, reaches a maximum at pH $\approx$ 6.15. and then decreases. Experimentally, it has been shown that no complex formation is involved in the system as shown by the plot $1/k_{obsd.}$ against 1/Pot. citrate, when a straight line passing through the origin was obtained (Fig. 1 based on Table 1B). The absence of a free radical is indicated by the negative test with mercuric chloride. The fact that the reaction is fast at pH $\approx$ 6.15 agrees quantitatively with the assumption that the anion of the substrate is oxidised much more rapidly than the undissociated molecule.

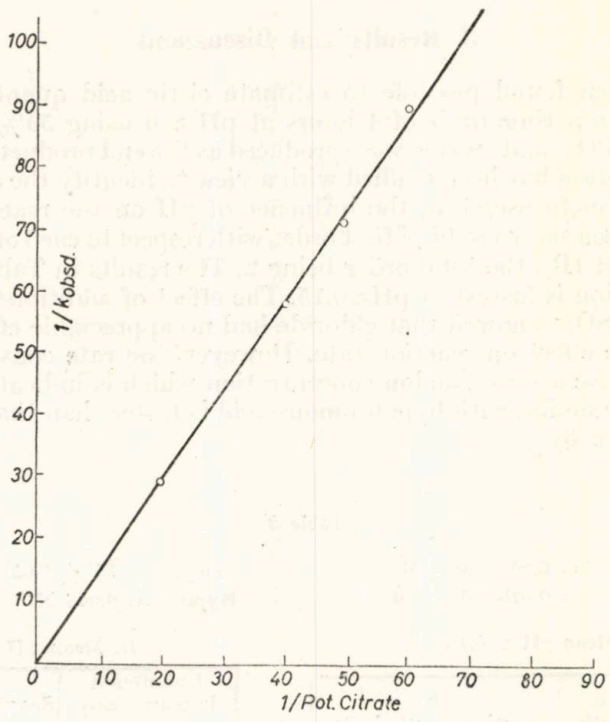


Fig. 1

4. Reactive Species

The results on the effect of addition of bromide ion (in the range 0.2 to 0.33 M) showed that the rate constant decreases with increasing concentration of bromide ions (Table 3A).

A graph (based on Table 3A) of the reciprocal of the observed rate constant, $k_{obsd.}$, as a function of bromide concentration C gave a straight line showing that tribromide ion is found to be kinetically inactive. From the slope the value of K_3 obtained was 0.0046 which is in close proximity to the value given in the literature [5] ($K_3 = 0.0056$—dissociation constant of tribromide). Now, since Br_3^- is not reactive and BrO^- is more reactive in strongly alkaline medium (which is not the case, here), we are left with HOBr and Br_2 as the reactive species.

In order to decide which of these two species are reactive, two possibilities [6] (i) $k_{HOBr} \gg k_{Br_2}$ or (ii) $k_{HOBr} \ll k_{Br_2}$ can now be considered.

On the basis of the first assumption, we get a value (based on Fig. 2) of k_1, ($k_1 = 13.30 \times 10^{-9}$), which is nearer to the accepted value of 11.3×10^{-9} as compared to the value (based on Fig. 3), $k_1 = 76.32 \times 10^{-9}$, obtained on the basis of second assumption. Thus, the statement the $k_{HOBr} \gg k_{Br_2}$ is supported by these results.

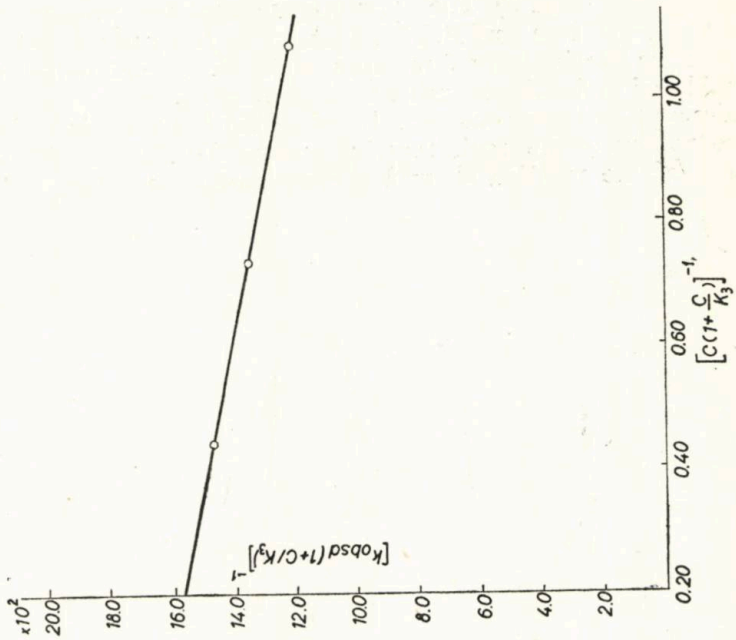

x10²
20.0
18.0
16.0
14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
$[k_{obsd}(1+C/K_3)]^{-1}$
0.20
0.40
0.60
0.80
1.00
$[C(1+\frac{C}{K_3})]^{-1}$

Fig. 3

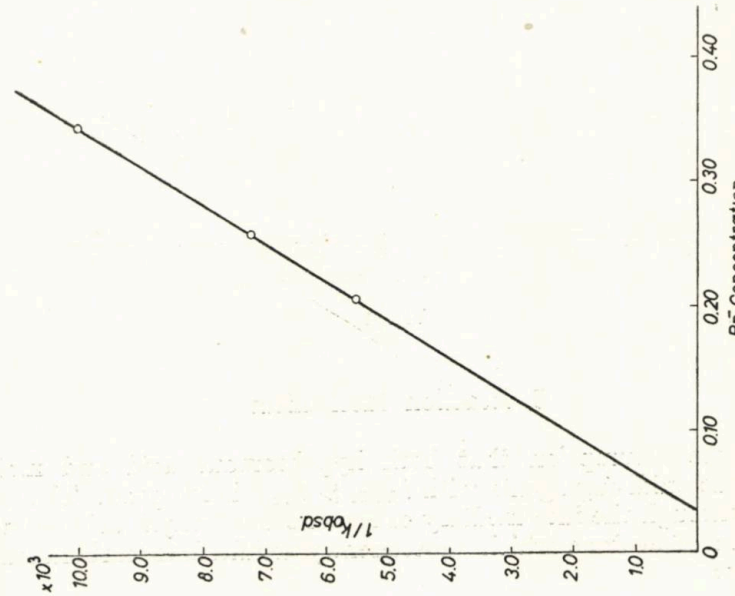

x10³
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
$1/k_{obsd}$
0
0.10
0.20
0.30
0.40
Br^- Concentration

Fig. 2

This conclusions is further borne out by the results with bromine free hypobromous acid (Table 3). The hypobromous acid was prepared after the method of Y. Knoller and B. Perlmutter-Hayman [8].

The reactive species, therefore, appears to be a combination of hypobromous acid and molecular bromine with $k_{HOBr} \gg k_{Br_2}$.

Besides a plot of rate constants (based on Table 2A) against the calculated concentrations of the main reactive species (HOBr) $\times$ ($C_6H_7O_7^-$) at the middle stage of the reaction showed a close parallelism (Fig. 4, Table 4).

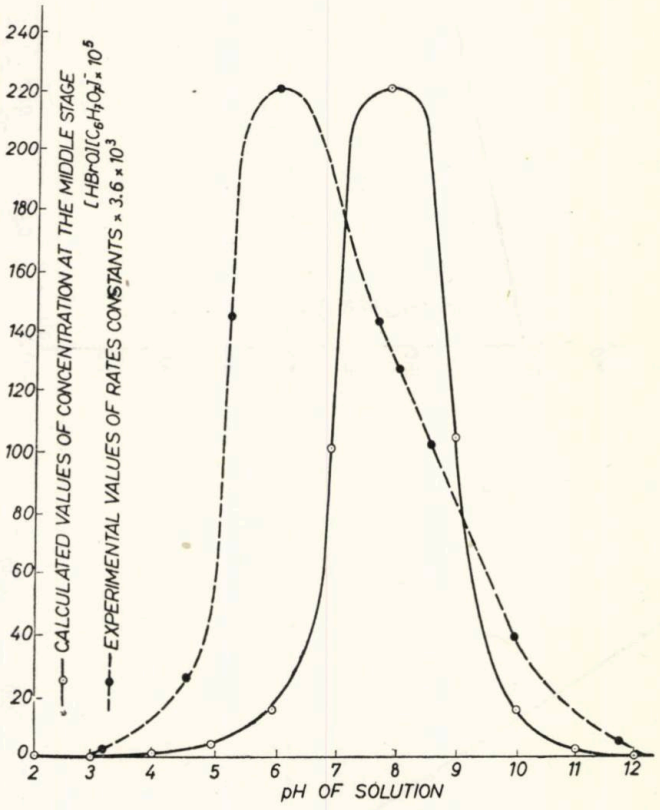


Fig. 4

5. Reaction Mechanism

Here, the assumption that both hypobromous acid and molecular bromine act as oxidising agents with $k_{HOBr} \gg k_{Br_2}$ holds good. The reaction takes place through the intermediary of acetone dicarboxylic acid followed by the formation of acetone which subsequently oxidised to carbondioxide as shown below :

Table 4

Experimental values of rate constant at 35°C		pH	Calculated values of concentrations at middle stage at 25°C	
pH	$k \times 10^3$		$[HBrO + Br_2] \times [C_6H_7O_7^-] \times 10^5$	$[HBrO] \times [C_6H_7O_7^-] \times 10^5$
3.15	0.10	2	7.33	5.88×10^{-5}
4.55	6.26	3	43.80	43.17×10^{-4}
5.35	42.66	4	147.00	11.79×10^{-2}
6.15	60.67	5	178.74	14.2×10^{-1}
6.85	40.66	6	187.55	13.96
7.75	39.33	7	221.95	98.98
8.09	35.33	8	248.97	220.98
8.70	28.20	9	103.99	102.99
9.90	10.46	10	19.39	14.89
11.70	1.40	11	1.59	1.56
		12	0.16	0.16
		13	0.016	0.016

$$C_6H_8O_7 \rightleftharpoons C_6H_7O_7^- + H^+$$

$$C_6H_7O_7^- + HOBr \xrightarrow{\text{slow}} (CH_2COOH)_2CO + CO_2 + HBr + OH^-$$

$$(CH_2COOH)_2\,CO \xrightarrow{\text{decomposes}} (CH_3)_2CO + 2CO_2$$

$$(CH_3)_2CO + 8HOBr \xrightarrow{\text{fast}} 3CO_2 + 8HBr + 3H_2O$$

or

$$(CH_3)_2\,CO + 8Br_2 + 5H_2O \xrightarrow{\text{fast}} 3CO_3 + 16HBr.$$

Acknowledgement. I am thankful to Prof. R.C. Kapoor, Head of Chemistry Department, Jodhpur University, Jodhpur, for giving laboratory facilities.

Received, April 28, 1975

Jodhpur University,
Department of Chemistry,
India

REFERENCES

1. Bakore G. V., Dayal R., Curr. Sci. (India), **28**, 276 (1956).
2. Золуткин В. К., Молоткова А. С., Тр. Ком. Анал. Хим. АН СССР, отд. Хим. наук, *5*, 179 (1954).
3. Cortes C., Guardia Afinidad, **27**, 289 (1950).
4. Engel P., Oplatka A., Perlmutter B., J. Amer. Chem. Soc., **76**, 2010 (1954).
5. Jones G., Backstrom S., J. Amer. Chem. Soc., **56**, 1517 (1954).
6. Perlmutter–Hayman B., Weissmann Y., J. Amer. Chem. Soc., **91**, 668 (1969).
7. Deno N. C., Potter N. H., J. Amer. Chem. Soc., **89**, 3555 (1967).
8. Knoller Y., Perlmutter–Hayman B., J. Amer. Chem. Soc., **77**, 3212 (1955).

STUDII CINETICE REFERITOARE LA REACŢIA DINTRE BROM ŞI ACIDUL CITRIC

Influenţa concentraţiei ionilor de hidrogen

(Rezumat)

Se studiază reacţia de oxidare a acidului citric cu brom. Reacţia este de ordinul I faţă de fiecare din reactanţi şi de ordinul II în total. Viteza de reacţie este maximă la pH = 6,15. Speciile reactive sînt combinaţii ale acidului hipobromos cu brom. Reacţia decurge cu formarea intermediară a acidului acetondicarboxilic urmată de formarea acetonei, care se oxidează la bioxid de carbon.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 1—2, 1976
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 546.73; 541.128

A NEW CATALYTIC REACTION FOR THE DETERMINATION OF Co^{2+}-TRACES

BY

GH. IONESCU, AL. DUCA and N. AELENEI

1. Introduction

The catalytic activity of Co^{2+}- ions on the oxidation reaction of *o*-diphenols with H_2O_2 or $NaBO_3$ in an alkaline medium, has been evidenced by J. B o g n á r. The *o*-diphenols used, the optimal conditions and some theoretical questions were reported in a paper published in 1961 [1]. Valuable contributions to the indicator reactions of this type have been elaborated by Gr. P o p a and D. C o s t a c h e. A complete review of their papers in this field regarding the analysis by the kinetic method is presented in a monograph by D. C o s t a c h e [2].

The gallic acid oxidation by ammonium persulphate in an alkaline solution is catalysed by vanadium, according to the investigations of Z. J a r a b i n and P. S z a r v a s [3]. This reaction was then used by M. J. F i s h m a n and M. W. S k o u g s t a d for the catalytic determination of vanadium traces in water [4].

The aim of the present paper is to make evident the catalytic action of Co^{2+}-ions on the autooxidation reaction of gallic acid in an alkaline medium, because it is known that pyrogallic acid and its derivatives absorb the oxigen quantitatively [5]. In order to use this catalytic action for the quantitative determination of very small amounts of Co^{2+}-ions it was necessary to establish those conditions in which the reaction rate could be measured experimentally. Therefore, our experimental data were devoted to the following investigations : the absorbtionspect rum of the oxidating product of the gallic acid, the influence of the pH on the catalytic activity of Co^{2+}-ions, the influence of the gallic acid and catalyzer concentrations on the reaction rate, the simplest calibration graph and the interference of some alien ions.

2. Experimental

For all the investigations the temperature was $20° \pm 0{,}5°C$ and the reaction volume of 25 cm^3.

2.1. Reagents

The stock solutions were prepared using reagents of high purity. Their initial concentrations were : $c(GA) = 10^{-2}$ mol/l (GA = gallic acid), $c(Co^{2+}) = 5.10^{-3}$ mol/l, $c(NaOH) = 0{,}1$ mol/l and $c(BNa) = 0.2$ mol/l (BNa = natrium borate). Bidistilled water and Jena galssware were used.

2.2. Apparatus

The optical density change versus time was measured on a SPECOL photometer provided with a thermostatic device and a MV-84 pH-meter with calomel — glass electrodes for the pH-measurements was used.

2.3. Absorbtion Spectrum of the Oxidating Product

The oxidating product of the gallic acid in an alkaline medium is greenish to dark-brown coloured, dependent upon its concentration. Its absorbtion spectrum (Fig. 1) shows two absorbtion maxima between 300 ... 750 nm. The first maximum, at 342 nm, is sharp and high in comparison with the second one at 640 nm, which is flatter and much lower.

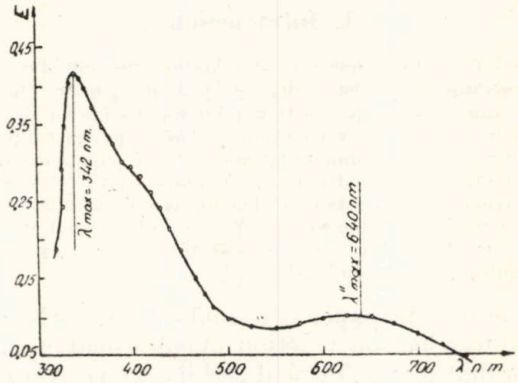


Fig. 1. — Absorbtion spectrum of the oxidating product.

The wavelengths of these maxima and their heights do not depend on the fact that the oxidation of the gallic acid was carried out in the presence of small amounts of Co^{2+}-ions or not. This fact shows that the possible complexes between Co^{2+}-ions and gallic acid or its oxidating product have not a measured optical density within the range 300 ... 750 nm. The subsequent determinations of optical density were carried out at 342 nm.

2.4. Influence of the pH on the Catalytic Activity of Co^{2+}-ions

Preliminary data have shown that Co^{2+}-ions have a catalytic effect on the oxidation of the gallic acid in an alkaline medium, the oxidizer being the oxygen from air absorbed by such solutions. The reaction rate was proved to be influenced by the pH of the reaction mixture. In Fig. 2 the dependence of the reaction rate on the pH for the uncatalysed reaction (curve *1*) and for the catalysed reaction (curve *2*) is given.

The uncatalysed reaction begins with a measurable rate for a pH-value of about 8.7 and it increases slowly as the pH-value increases. The catalysed reaction rate increases much faster as the pH increases. The ratio between the catalysed reaction rate and that of the uncatalysed reaction ($k = \text{tg}\,\alpha_2/\text{tg}\,\alpha_1$) is a measure of the catalytic activity of Co^{2+}-ions. This ratio is a function of the pH, (Fig. 3).

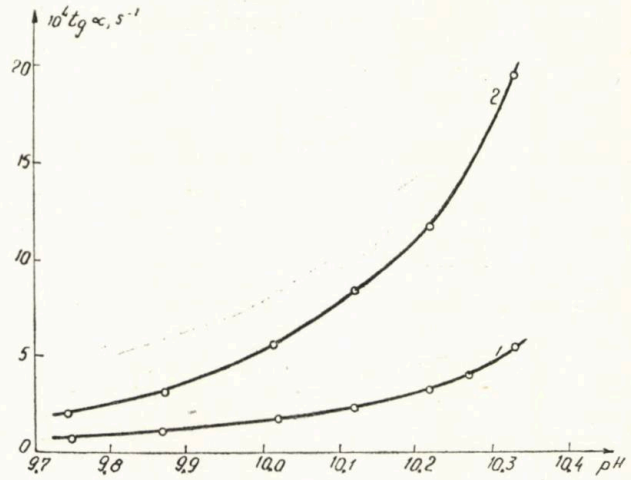


Fig. 2. — Influence of the pH on the catalytic activity.

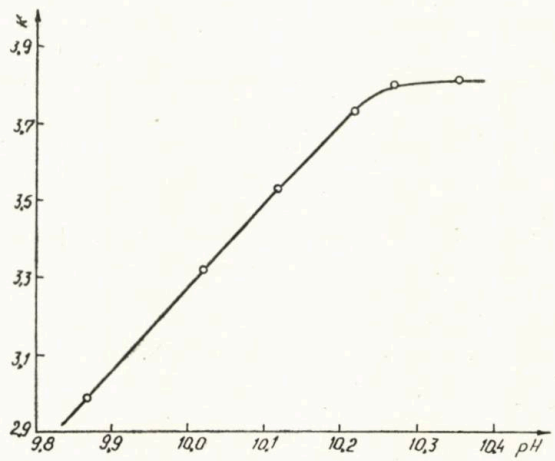


Fig. 3. — Dependence of k ratio on the pH.

It may be noticed that the catalytic activity increases as the pH increases and that it tends to a constant value, begining with the pH-value of about 10.27. For the pH-values higher than 10.7 the two reactions occur so fast

that the catalytic activity of Co^{2+}-ions is no longer measurable. The working conditions were : $c(GA) = 1.6 \times 10^{-3}$ mol/l, $c(Co^{2+}) = 6.4 \times 10^{-7}$ mol/l, the breadth of the cell $b = 0.998$ cm, $\lambda = 342$ nm, $t = 20° \pm 0.5°C$ and pH-values between 9.7 and 10.4.

Therefore, the optimal range of the pH-values was to be found between 10.30 ... 10.50. The subsequent experimental data were given at the pH of 10.33, using a natrium borate buffer solution.

The quantity tg α represents the slope of the straight lines optical density versus time, plotted by using the data given in Table 1.

Table 1

Dependence of the optical density on time for different pH-values)*

E	pH													
	9.75		9.87		10.02		10.12		10.22		10.27		10.33	
	τ [s]		τ [s]		τ [s]		τ [s]		τ [s]		τ [s]		τ [s]	
	r.n.	r.c.	r. n.	r.c.	r.n.	r.c.	r.n.	r.c.	r.n.	r.c.	r.n.	r.c.	r.n.	r.c.
0.100	195	135	90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.150	915	405	540	190	200	—	160	—	105	—	—	—	—	—
0.200	1 640	660	970	355	495	160	375	125	270	60	175	51	145	—
0.250	2 365	915	1 410	525	790	255	590	183	440	105	310	87	235	50
0.300	—	1 180	1 855	690	1 075	340	810	240	600	150	445	125	340	77
0.350	—	—	—	860	1 375	425	1 015	302	775	190	570	160	430	103
0.400	—	—	—	1 025	—	520	1 230	365	950	235	700	175	525	128
0.450	—	—	—	—	—	610	—	425	—	280	—	230	—	152

*) r.n. — uncatalysed reaction rate ; r.c. — catalysed reaction rate.

2.5. Influence of Gallic Acid Concentration on the Reaction Rate

The influence of gallic acid concentration on the reaction rate is given in Fig. 4. The working conditions were : $c(Co^{2+}) = 1.6 \times 10^{-7}$ mol/l, $\lambda = 342$ nm, $b = 0.998$ cm, $t = 20° \pm 0.5°C$, pH = 10.33 and $c(GA) = (0.4 \ldots 6.0) \times 10^{-3}$ mol/l. It may be seen that the influence of the gallic acid concentration on the reaction rate is insignificant for a concentration of 2×10^{-3} mol/l, then the reaction rate decreases sensibly as the gallic acid concentration increases. The diminution of the reaction rate from a certain concentration is a result of the pH-diminution. Indeed our experimental data have shown a diminution of the pH simultaneous with the increase of the gallic acid concentration in the reaction mixture, acording to Table 2.

Table 2

Dependence of the Reaction Mixture pH on the Gallic Acid Concentration

10^3. c (GA) mol/l	2	4	6
pH	10.22	10.08	9.90

The relative independence of the reaction rate on the gallic acid concentration shows that this reaction occurs through a complex mechanism where the properly so called oxidation is not the decisive stage of the reaction rate.

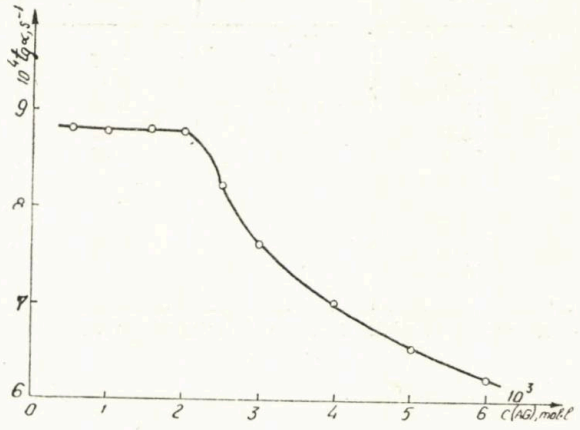


Fig. 4. — Influence of the gallic acid concentration on the reaction rate.

The initial solution of the gallic acid, whose concentration was 10^{-2} mol/l, has a pH = 2.95 ; consequently it is acidulous enough for exceeding of the buffer solution.

On account of this a gallic acid concentration of 1.6×10^{-3} mol/l was admitted. This concentration is included within the range in which it does not change the reaction rate.

2.6. Influence of Co^{2+}-Concentration on the Reaction Rate

For pointing out the analytical application of this indicator reaction for the Co^{2+}-traces analysis, the influence of Co^{2+}-concentration on the reaction rate, the necessary calibration graph and the influence of some alien ions were investigated.

The working conditions were the same as those used in **§ 2.5**; variable concentrations of Co^{2+}-ions were used according to Table 3.

It may be noticed that the reaction rate increases appreciably as the Co^{2+}-concentration increases, in a straight line (Fig. 5).

By applying the statistical method for interpreting the experimental data [6], the following quantities were calculated : standard deviations, confidence intervals and relative errors of the (10^4 tg α) arithmetical means, parameters of the calibration graph and their confidence intervals for a confidence level of 95 %. The standard deviations ($10^4 s$), the confidence intervals $\Delta(10^4 \text{tg}\,\alpha)$ and the relative errors (δ %) were given in Table 3. It has been found out that the kinetic quantity — the reaction rate — is affected by admissible errors from the point of view of the traces analysis and that it can be used for the Co^{2+}-traces determination.

Table 3

Statistical Interpretation of the Experimental Data

$10^7 c(Co^{2+})$ mol/l	10^4 tgα*) s^{-1}	10^4 s	$\pm 10^4 \Delta$ tg α s^{-1}	$\pm \delta\% =$ $= (\Delta \text{ tg } \alpha / \text{ tg } \alpha)\ 10^2$
0	8.30	0.53	0.45	5.42
0.8	10.5	0.54	0.45	4.28
1.4	12.1	0.45	0.40	3.30
2.0	13.7	0.41	0.35	2.55
3.0	16.5	0.50	0.42	2.63
4.0	19.3	0.78	0.65	3.37
5.0	21.9	0.80	0.68	3.10
6.0	24.7	0.90	0.75	3.02
7.0	27.4	0.85	0.70	2.55
8.0	30.2	0.70	0.59	2.00

*) 10^4 tg α — the mean of eight individual determinations.

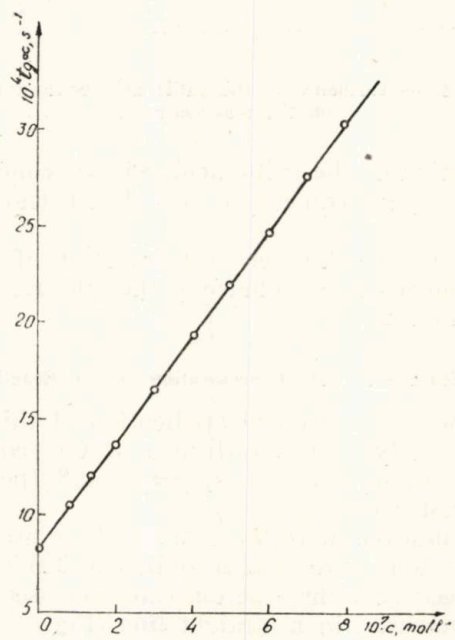


Fig. 5. — Dependence of the reaction rate on Co^{2+}-concentration.

The calibration graph equation is:

$$10^4 \text{ tg } \alpha = a + bc(Co^{2+}),\ [s^{-1}],$$

where $a = 8.40 \pm 0.75\ s^{-1}$; $b = (2.71 \pm 0.25).10^7\ \text{l.mol}^{-1}\,.\,s^{-1}$ and $f = 8$ (f — degrees of freedom number).

Regarding the interference of some alien ions, it was evidenced that Ag^{+}- and Ni^{2+}-ions, at concentrations of 50 times and respectively 10 times higher than those of Co^{2+}-ions, have a similar catalytic effect to that of cobalt. The Fe^{3+}-ions interfere not be their catalytic effect, but by the formation of a salt with the gallic acid ; the solution of this salt in an alkaline medium has an important optical density for the wavelenght (342 nm) used. The CN^{-}-ions intensify the catalytic effect of Co^{2+}-ions to a $c(CN^{-})/c(Co^{2+})$ ratio of about 5 ; within the range 5 ... 20 of this ratio, the CN^{-}-ions act like a complexing agent ; over the ratio of 20, the CN^{-}-ions have no influence because the catalyst was bound completely into a catalytic inactive complex.

3. Conclusions

On the basis of the presented data, the following conclusions may be drawn :

1. This indicator reaction — autooxidation of the gallic acid — is a simple catalytic reaction as far as the number of its components is concerned.

2. Under the optimal found conditions the Co^{2+}-ions have a large catalytic effect on this reaction in an alkaline medium.

3. The reaction rate is a linear function versus Co^{2+}-concentration, a fact that indicates a partial reaction order, with respect to the catalyst, of 1 ; it is at the same time a simple calibration curve.

4. From the statistical interpretation of the experimental data it follows that indicator reaction may be used for the Co^{2+} analysis within the concentration range 5 ... 50 ng/cm^3, with a precision typical of the catalytic methods of analysing small amounts of catalyst.

Received, May 5, 1975

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Physical Chemistry
and
Department of Analytical and
Anorganic Chemistry

REFERENCES

1. Bognár J., Mikrochim. Acta (Wien), 7, 901—313 (1961).
2. Costache D., *Analiza chimică prin metoda cinetică.* Ed. Acad. R.S.R., Buc., 1974, Chap. 13.
3. Jarabin Z., Szarvas P., Acta Univ. Debrecen, 7, 131 (1961).
4. Fishman M. J., Skougstad M. W., Anal. Chem., 36, *8*, 1643 (1964).
5. Nenițescu C. D., *Tratat elementar de Chimie organică.* Vol II, Ed. Tehn., Buc., 1958, 180.
6. Доерфель К., *Статистика в аналитической химий,* (пер. с. англ.). Изд. Мир, М., 1969.

O NOUĂ REACŢIE CATALITICĂ PENTRU DETERMINAREA URMELOR DE Co^{2+}

(Rezumat)

Ionii Co^{2+} au un efect catalitic pronunţat asupra reacţiei de autooxidare a acidului galic în mediu alcalin. În scopul utilizării acestui efect în vederea determinării cantitative a Co^{2+} au fost stabilite condiţiile optime privitoare la dependenţa activităţii catalitice de pH, influenţa concentraţiei acidului galic, tipul cel mai simplu de curbă de etalonare, reproductibilitatea datelor experimentale şi influenţa unor ioni străini. În condiţiile optime stabilite, concentraţii cuprinse în domeniul 5 ... 50 ng Co^{2+}/cm^3 pot fi determinate cu o eroare relativă procentuală ce nu depăşeşte 6%.-

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 1—2, 1976
Secția II
CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 545.33; 667.212

COMPORTAREA POLAROGRAFICĂ A COLORANTULUI ERIOCROM VIOLET B (C.I. 15 670) IN AMESTEC APĂ — ETANOL (I)*)

DE

CORNELIA IOAN

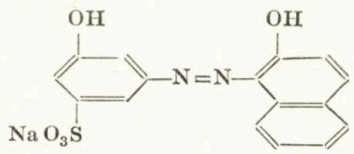
1. Introducere

În literatura de specialitate sînt întîlnite puține lucrări cu privire la folosirea metodei polarografice pentru analiza unor coloranți și pentru elucidarea unor fenomene ce apar în procesul tehnologic al vopsirii.

Indicații asupra comportării polarografice a unor compuși azoaromatici și a unor coloranți azo rezultă din lucrările lui O. Cabral și H. A. Turner [2], T.M. Florence [4], [5], T. Wolf și colaboratorii [14]. În studiile efectuate o atenție deosebită s-a acordat coloranților azo complexabili și în special colorantului Eriocrom violet B (C.I. 15 670) care a fost analizat în lucrările lui E. Coates și B. Rigg [3], M. Perkins și G.F. Reynolds [12], T.M. Florence și G.H. Aylward [6], [7].

În cele ce urmează se stabilesc condițiile care permit analiza polarografică a complexării colorantului în soluție. În acest scop s-a folosit ca solvent amestecul apă — alcool și s-au determinat caracteristicile polarografice ale colorantului.

Colorantul Eriocrom violet B (C.I. 15 670), în comparație cu alți coloranți, prezintă o formulă moleculară simplă, cu structura :



care fiind cea mai apropiată de a azobenzenului, a cărui comportare polarografică este bine determinată [8], a fost posibilă o mai ușoară interpretare a rezultatelor obținute.

2. Rezultate experimentale

Încercările au fost întreprinse cu colorant comercial (Ciba-Geigy) și cu colorant purificat prin două precipitări, din soluție apoasă, cu acid clorhidric, pentru a separa acidul sulfonic corespunzător. Puritatea colorantului a

*) Prezentată la a VI-a Conferință națională tehnico-științifică de industrie ușoară, Iași, iulie 1975.

fost stabilită după conţinutul în azot, determinat prin combustie şi s-a găsit 50,12% pentru colorantul comercial şi 85,5% pentru colorantul purificat, valori ce exprimă conţinutul în acidul sulfonic corespunzător.

Curbele polarografice au fost ridicate cu un polarograf Radelkis OH 102 folosind vitezele de schimbare a potenţialului 16 min/2 000 mV, 60 min/2 000 mV şi 120 min/2 000 mV.

Pentru menţinerea colorantului în soluţie în limite mai largi de concentraţie şi în prezenţa unui conţinut mare de săruri s-a folosit ca solvent amestecul apă—etanol, cu un conţinut de 38,3% (în volume) alcool. Soluţia polarografiară a fost tamponată la pH=4,85 cu acid acetic—acetat de sodiu asigurîndu-se prezenţa în soluţie numai a unei singure specii a colorantului (RH_2^-) şi menţinerea constantă a ionilor H^+ în timpul reducerii pe picătura de Hg. Soluţia analizată a conţinut KCl 0,33 m, ca electrolit indiferent şi gelatină (0,0133%). Pentru eliminarea oxigenului s-a barbotat azot. Determinările au fost efectuate într-o celulă racordată la un electrod saturat de calomel. În aceste condiţii s-au obţinut curbe polarografice bine conturate, care indică reducerea grupei azo pe picătura de mercur, constituind singura grupă polarografic activă din molecula colorantului. În toate cazurile colorantul comercial a arătat o comportare polarografică asemănătoare cu aceea a colorantului purificat, concentraţiile exprimîndu-se în substanţă pură sub formă de acid sulfonic.

2.1. Influenţa concentraţiei colorantului

Variind conţinutul în colorant al soluţiei între $0{,}97.10^{-5}$ M şi $48{,}56.10^{-5}$ M se obţin praguri a căror înălţime este direct proporţională cu concentraţia (fig. 1). Curbele au fost ridicate cu viteza 60 min/2 000 mV.

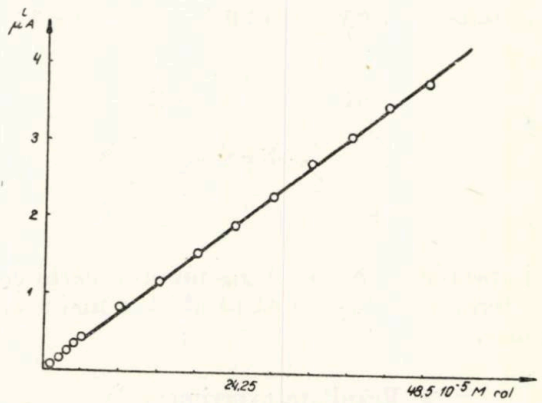


Fig. 1.

2.2. Influenţa înălţimii rezervorului de mercur

Pentru a determina natura proceselor care reglează curentul de difuzie s-a urmărit influenţa înălţimii rezervorului de mercur. În acest caz s-au ridicat curbe polarografice cu o soluţie de colorant de concentraţie $14{,}57.10^{-5}$ M

folosind diferite înălțimi ale rezervorului de mercur, cuprinse între 30 cm și 90 cm. Caracteristicile capilarei fiind $m = 2{,}36$ mg/sec și $t = 2{,}84$ sec, s-a făcut corecția înălțimii rezervorului de mercur pentru tensiunea retroactivă

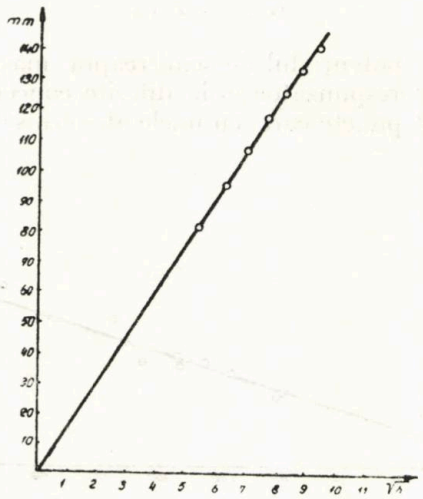


Fig. 2.

și s-a obținut înălțimea corectată (h). Reprezentarea grafică a curentului de difuzie (i_d) în funcție de $\sqrt{h}$ a pus în evidență o proporționalitate directă (fig. 2). Această observație dovedește faptul că se aplică relația dedusă din legea Hagen — Poiseuille și ecuația lui Ilkovic

$$i_d = k\sqrt{h},$$

care pune în evidență prezența curentului determinat de viteza de difuzie.

Curbele au fost ridicate cu sensibilitatea 2.10^{-8} A/div și viteza 16 min/2 000 mV.

2.3. Potențialul de semitreaptă

Considerații teoretice arată că la reducerea reversibilă pe picătura de mercur, potențialul de semitreaptă ($E_{1/2}$) este constant. Determinările efectuate de noi au arătat însă că acesta se modifică la creșterea concentrației colorantului deplasîndu-se spre valori mai negative. Cînd concentrația a fost mică, variind între $0{,}97.10^{-5}$ M ... $9{,}71.10^{-5}$ M, valoarea lui $E_{1/2}$ s-a menținut constantă, cuprinsă între valorile 318 și 320 mV. La concentrații cuprinse între $9{,}71.10^{-5}$ M și $48{,}56.10^{-5}$ M, $E_{1/2}$ a variat între 320 și 362 mV.

Această variație a lui $E_{1/2}$ se poate datora fie unei reduceri ireversibile pe picătura de mercur fie rezistenței electrice a sistemului folosit.

Deoarece în literatură este indicat faptul că în general grupa azo se reduce reversibil pe picătura de mercur, s-a determinat rezistența sistemului folosind

metoda extrapolării după M ü l l e r [10], care așa cum indică G. S c h ö b e r [11] furnizează valorile cele mai exacte.

Folosind relația

$$E_{m1/2} = E_{c1/2} + ir$$

s-a reprezentat grafic potențialul de semitreaptă măsurat ($E_{m1/2}$) și intensitatea curentului (i) corespunzătoare, la diferite concentrații de colorant. În acest caz s-au obținut puncte care, cu unele abateri, se înscriu pe o dreaptă (fig. 3).

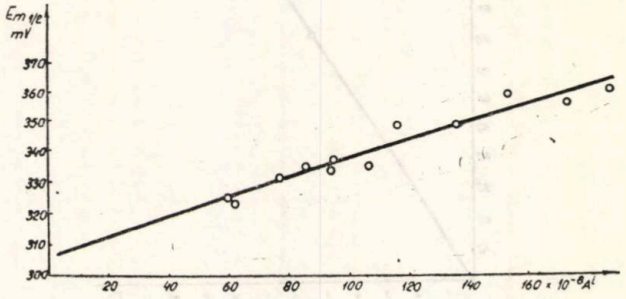


Fig. 3

Din panta acestei drepte se deduce valoarea rezistenței (r) a sistemului, care rezultă a fi 31 944 Ω. Ordonata la origine furnizează valoarea potențialului de semitreaptă corectat ($E_{c1/2}$) care corespunde la 307 mV. Calculînd și corecția ir pentru curbele ridicate se găsește pentru $E_{c1/2}$ valoarea 305 mV. Curbele au fost ridicate cu viteza 60 min/2 000 mV.

Deoarece valoarea ridicată a rezistenței s-ar putea datora, în cea mai mare măsură, prezenței alcoolului, s-a determinat conductibilitatea specifică a soluțiilor, urmărind influența fiecărui component, folosind un conductometru Radelkis OK 102. Valorile găsite sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Conductibilitatea specifică a soluțiilor

Nr. crt.	Compoziția soluției	Conductibilitate specifică S	Rezistență specifică Ω. cm
1	Tampon + KCl + H_2O	$36{,}23 \cdot 10^{-3}$	28
2	Tampon + H_2O	$2{,}12 \cdot 10^{-3}$	471
3	Tampon + alcool + H_2O	$8{,}16 \cdot 10^{-3}$	1 225
4	KCl + alcool + H_2O	$13{,}6 \cdot 10^{-3}$	73
5	Tampon + KCl + H_2O + alcool	$13{,}6 \cdot 10^{-3}$	73
6	Tampon + KCl + H_2O + alcool + $41{,}4 \cdot 10^{-5}$ M colorant	$16{,}32 \cdot 10^{-3}$	61

Din rezultatele obţinute pe această cale rezultă că alcoolul nu introduce o rezistenţă electrică prea mare, capabilă să producă variaţii sesizabile de potenţial. Se justifică totodată necesitatea folosirii KCl ca electrolit de bază.

Pentru a verifica rezistenţa sistemului folosit s-au ridicat curbe polarografice pentru Pb^{2+} folosind aceleaşi condiţii ca la colorant. În acest caz $E_{1/2}$ a fost constant.

S-a dovedit astfel faptul că sistemul folosit nu poate introduce o rezistenţă mare care să justifice variaţia potenţialului de semitreaptă al colorantului. Se deduce deci că alta este cauza acestui fenomen.

Variaţia potenţialelor de semitreaptă, pentru coloranţi azoici de structuri diferite, în funcţie de concentraţie, a mai fost semnalată de F. Wolf şi colaboratorii [14], H. Berg [1] şi B. Nygard [11], care explică fenomenul prin adsorbţia depolarizantului sau a produşilor săi de reducere pe picătura de mercur. În acest caz nu se poate explica valoarea constantă a lui $E_{1/2}$ la concentraţii mici. T.M. Florence şi G. H. Aylward [6] găsesc pentru colorantul Eriocrom violet B, în domeniul de concentraţie 2.10^{-5} ... 5.10^{-5} M, în soluţie apoasă, un potenţial de semitreaptă constant, dar nu se precizează valoarea pH-ului la care s-au efectuat determinările şi viteza cu care s-a schimbat potenţialul cînd au fost ridicate curbele polarografice.

3. Concluzii

1. Folosind ca solvent amestecul apă — etanol (38,3% alcool) se poate studia reducerea colorantului pe picătura de Hg chiar în prezenţa unui conţinut mare de săruri.

2. Înălţimea curbelor obţinute este direct proporţională cu concentraţia colorantului şi s-a constatat prezenţa curenţilor determinaţi de viteza de difuzie.

3. Folosind pentru ridicarea curbelor polarografice viteza de schimbare a potenţialului de 60 min/2 000 mV, se înregistrează o schimbare a potenţialului de semitreaptă care nu se datoreşte rezistenţei electrice a sistemului folosit la reducere. Explicarea acestui fenomen a rezultat prin studiul mecanismului de reducere pe picătura de Hg şi a analizei logaritmice a curbelor polarografice [9].

Primită la 2 octombrie 1975

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de chimie generală

BIBLIOGRAFIE

1. Berg H., Chem. Techn., 6, 585 (1954).
2. Cabral O., Turner A. H., J. Soc. Dyers a. Colourists, 72, *4*,158 (1956).
3. Coates E., Rigg B., J. Soc. Dyers a. Colourists, 12, 612 (1962).
4. Florence T. M., Aust. J. Chem., 18, *5*, 609 (1965).
5. Florence T. M., Aust. J. Chem., 18, *5*, 619 (1965).
6. Florence T. M., Aylward G. H., Aust. J. Chem., 15, *1*, 65 (1962).
7. Florence T. M., Aylward G. H., Aust. J. Chem., 15, *3*, 416 (1962).
8. Florence T. M., Farrar Y. J., Aust. J. Chem. 17, 1085 (1964),
9. Ioan C., Bul. Inst. polit. Iaşi, XXII(XXVI), *3—4*, s. II (1976).

10. Müller O. H., Chem. Rev., **24**, 95 (1958).
11. Nygard B., Ark. Kemi, **20**, 163 (1963).
12. Perkins M., Reynolds F. G., Anal. Chim. Acta **19**, 54 (1958).
13. Senöber G., Monatshefte für Chemie, **89**, 671 (1958).
14. Wolf F., Koch U., Keil S., Melliand Textilber., **1**, 61 (1973).

LE COMPORTEMENT POLAROGRAPHIQUE DU COLORANT ÉRIOCHROM VIOLET B (C.I. 15 670) DANS LE MÉLANGE EAU – ÉTHANOL (I)

(Résumé)

On a étudié le comportement polarographique du colorant ayant la concentration de $0{,}97.10^{-5}$ M ... $48{,}56.10^{-5}$ M. Comme solvent on a utilisé le mélange eau – éthanol (38,3% alcool en volume). Les solutions analysés contenaient aussi 0,33 m de chlorure de potassium et le tampon acide acétique – acétate (pH = 4,85). Dans ces conditions on a obtenu des ondes très bien contourées ayant des hauteurs directement proportionnelles à la concentration du colorant et l'on a mis en évidence la présence des courants déterminés par la vitesse de diffusion. Si le potentiel change avec la vitesse de 60 min/2 000 mV on obtient des ondes polarographiques dont de potentiel de demi-onde ($E_{1/2}$) varie entre 320 et 362 mV. On a expliqué ce fait à l'aide de l'étude du mécanisme de réduction et de l'analyse logarithmitique des ondes polarographiques [9]

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXII (XXVI), Fasc 1—2, 1976
Secția II
CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

C. D. 620.198; 669.268

CONTRIBUTIONS À L'OBTENTION DES COUCHES DE CHROME À DURETÉ ET MICRORUGOSITÉ IMPOSÉES

PAR

RODICA SMOCOT et ȘT. IVĂȘCANU

1. Introduction

Le chrome est un métal largement utilisé dans l'industrie des constructions de machines grâce à sa dureté élevée aussi bien qu'à sa résistance à l'usure et aux températures jusqu'à 500°C

Le chrome, bien qu'il soit un métal électronégatif ($e^0 = 0{,}74$ V), se caractérise par une grande passivité, ce qui le recommande pour les couches protectrices.

Dans la technologie du chromage il y a actuellement la tendance que les couches de chrome dur respectent parfaitement les dimensions de la pièce support ce qui a déterminé qu'elles soient déposées directement sur l'acier, le cuivre ou le laiton, sans des couches intermédiaires [1]...[5].

Bien qu'il ait constitué l'objet de nombreuses recherches, le chromage représente encore l'une des plus difficiles techniques de la galvanotechnique, tant par la nature du processus électrochimique que par l'influence remarquable des paramètres d'électrolyse sur la qualité du chromage.

En ce qui concerne le mécanisme du chromage, on peut affirmer qu'au passage du courant électrique continu par la solution de chromage (anhydride chromique et acide sulfurique) ont lieu les processus suivants aux deux électrodes :

Au cathode :

1. La séparation du chrome métallique :

$$H_2CrO_4 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow Cr + 4H_2O.$$

2. La réduction du chrome hexavalent à chrome trivalent :

$$H_2CrO_4 + 6H^+ + 3e^- \rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O.$$

3. La réduction de l'ion d'hydrogène :

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2.$$

À l'anode :

1. Le dégagement de l'oxygène :

$$4H_2O \rightarrow 2O_2 + 8H^+ + 8e^-.$$

2. L'oxydation du chrome trivalent à chrome hexavalent :

$$Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+} + 3e^-.$$

Dans cette Note l'on poursuit la réalisation des couches de chrome aux caractéristiques imposées en ce qui concerne la dureté et la microrugosité. Ces caractéristiques sont absolument nécessaires, par exemple, pour le fonction-

nement en conditions optima des pièces chromées utilisées dans l'usinage des fibres synthétiques. Ces propriétés ont été étudiées aussi en fonction des paramètres suivants qui interviennent dans les processus de chromage électrolytique : densité du courant, température, concentration de la solution.

2. Partie expérimentale

Pour obtenir des couches de chrome à dureté supérieure à 1 200 HV et à rugosité de 1 RA imposées, on a effectué une série de déterminations sur des échantillons d'acier, poursuivant l'établissement des valeurs optima des paramètres de travail.

La récupération des pièces déjà utilisées a été réalisée par le processus de déchromage acide, comme phase intermédiaire du processus technologique de chromage. Dans ce but on a utilisé des solutions épuisées d'anhydride chromique, ce qui a contribué à diminuer cinq fois le temps de chromage, par rapport à la méthode alcaline actuellement utilisée. Le déchromage en solutions acides assure à la surface une structure uniforme, active, qui correspond à une rugosité optimum et la consommation de courant diminue avec environ 50%. La méthode acide de déchromage permet aussi la récupération particlle du chrome.

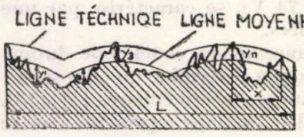


Fig. 1.

La rugosité représente la somme des déviations de la surface réelle par rapport à la surface technique (fig. 1). Les déterminations de la rugosité ont été réalisées avec l'appareil Sutronic qui assure l'enregistrement des plus fines aspérités et la mesure directe des valeurs.

Les valeurs obtenues sont exprimées en RA, qui représente l'écart moyen de la valeur absolue de la déviation du profil réel par rapport à la ligne moyenne.

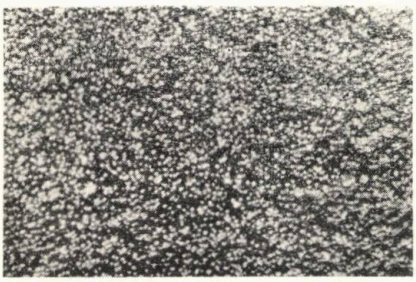
La relation de calcul pour RA est :

$$\mathrm{RA} = \frac{1}{L}\int_0^L |\, y \,|\, \mathrm{d}x,$$

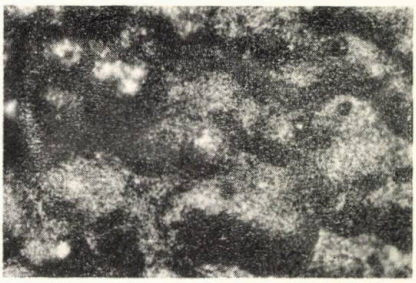
où : L — la longueur de la surface où circule le palpateur, y — la définition du profil réel de la ligne moyenne, x — la distance entre le point initial du relief et le point où l'on effectue la mesure. Les valeurs obtenues sont inscrites dans le tableau 1. Les diagrammes rugosité — temps de fixation permettent à constater que la variation de la rugosité ne se conforme pas à une loi déterminée. Il résulte que la rugosité de la couche de chrome dépend de l'état de la couche de base, supposition qui a été confirmée par la rugosité de la couche de base, à peu près égale à celle de la couche de chrome déposée.

Par conséquent il est possible d'obtenir une rugosité à valeur constante (par. ex., RA = 1) si l'on assure à la surface une certaine structure, par des usinages préliminaires adéquats [6], [7].

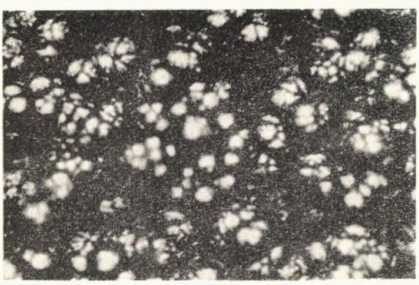
Les duretés élevées, supérieures à 1 200 HV, des couches de chrome, assurent une plus grande durée de fonctionnement des dispositifs soumis à



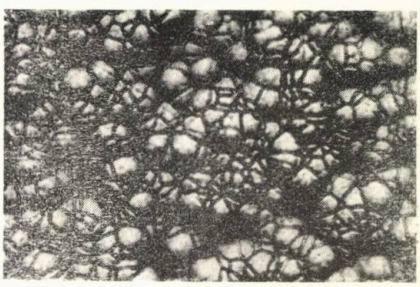
a — D.C. = 88 A/dm², *T* = 46°C, H.V. = = 1 030, R.A. = 0,4, temps = 60 min.



b — D.C. = 85 A/dm², *T* = 45°C, H.V. = = 1 080, R.A. = 1,7, temps = 45 min.

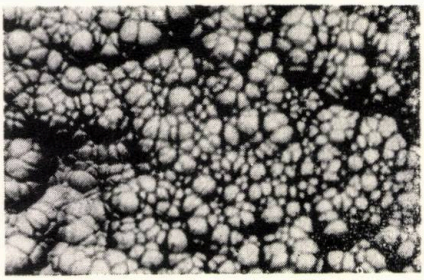


c — D.C. = 85 A/dm², *T* = 50°C, H.V. = = 900, R.A. = 2, temps = 60 min.

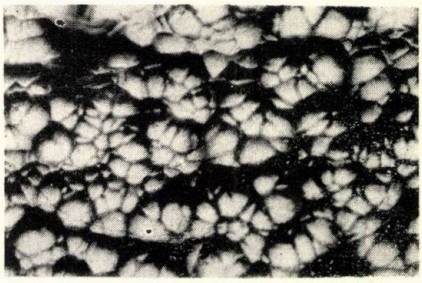


d — D.C. = 108 A/dm², *T* = 50°C, H.V. = = 1 600, R.A. = 1,1, temps = 60 min.

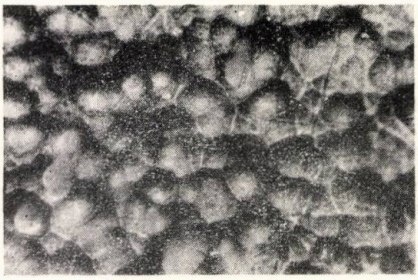
Fig. 5



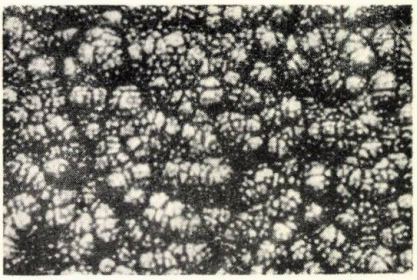
a — D.C.= 107 A/dm², *T*= 55°C, H.V. = 1 470, R.A. = 1,0, temps = 60 min.



b — D.C. = 100 A/dm², *t*= 55°C, H.V. = = 1 380, R. A. = 1,3, temps = 60 min.



c — STANDARD, H.V. = 1 200, R.A. = 1,0.



d — D.C.= 110 A/dm², *T*= 54,6°C, H.V. = = 980, R.A. = 2,4.

Fig, 6

Si l'on maintient la température à une valeur constante, de 55°C, on peut obtenir des duretés à peu près constantes et de valeurs élevées (fig. 4).

Tant la dureté de la couche de chrome que sa rugosité dépendent de la microstructure de la couche. Par la comparaison des photos réalisées à l'aide du microscope métallographique, on obtient des indications concernant la valeur de la dureté et de la microrugosité (fig. 5 et 6).

3. Conclusions

Les duretés des couche de chrome dur supérieures à 1 200 HV, à aspect mat, s'obtiennent aux températures de 50°... 55°C et aux densités de courant comprises entre 80 et 100 A/dm^2.

Le temps nécessaire pour l'obtention d'une couche de chrome d'environ 20 μ, qui assure aussi la dureté élevée de la couche, est de minimum 45 min et la concentration de l'électrolyte, de 300 ... 350 g/l CrO_3 et de 5 ... 7 g/l SO_4^{2-}.

Puisque la microrugosité depend de l'état de la surface du métal de base, s'impose l'usinage mécanique adéquat de celle-ci, aussi bien que le déchromage ou l'attaque anodique d'une durée de 3 ...4 min en solutions acides d'anhydride chromique.

Reque le 5 juillet 1975

Institut Polytechnique, Jassy,
Chaire de la Technologie des Substances Anorganiques

BIBLIOGRAPHIE

1. Lainer V. I. et collab., *Bazele galvanostegiei*, (trad. de russe). Ed. Tehn., Buc., 1956.
2. Баймашев К. П. и сотр., ЖПХ, **41**, *9*, 1950-1957 (1968).
3. Facsko Gh., *Tehnologie electrochimică*. Ed. Tehn., Buc., 1969.
4. Oprean L. et collab., *Îndreptar galvanotehnic*. Ed. Tehn., Buc., 1969.
5. Vasiliu R., *Curs de electrochimie*, Inst. polit., Iaşi, 1970.
6. Moreti C., Galvano Tehnica, XXI, *10*, 209 (1970).
7. Fascio Peceta P., Galvano Tehnica, XXIV. *2*, 21 (1973).
8. Quatrone C., Galvano Tehnica, XXI, *5* (1970).
9. Brouillet A. G., Ingénieur Tehnique, *6*, 649—651 (1966).
10. Marinescu A. et collab., *Procese moderne de acoperiri metalice*. Ed. Tehn., Buc., 1968.
11. Ivăşcanu Şt., Smocot R., Simpozionul de inginerie chimică. P. Neamţ, 1973.

CONTRIBUŢII LA OBŢINEREA STRATURILOR DE CROM CU DURITATE ŞI MICRORUGOZITATE IMPUSE

(Rezumat)

Se stabilesc condiţiile pentru obţinerea depunerilor de crom cu duritate şi microrugozitate impuse. Asemenea depuneri sînt necesare funcţionării optime a unor utilaje din industria fibrelor sintetice. Rezultatele experimentale sînt redate sub formă de tabele, diagrame şi fotografii.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 1—2, 1976
Secția II
CHIMIE ȘI INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 66.047.68

MECANISMUL USCĂRII MATERIALELOR

Nota I

MODELUL DE USCARE CU MIGRARE INSTANTANEE A UMIDITĂȚII ȘI TREI PERIOADE DE EVAPORARE

DE

RADU Z. TUDOSE ȘI GH. CRISTIAN

1. Introducere

Procesul de uscare a materialelor începe de la suprafața scăldată de agentul termic. Îndepărtarea umidității conduce la apariția unui gradient de concentrație orientat după normala la suprafața de uscare, ceea ce are drept efect migrarea umidității în stare lichidă. Viteza de migrare depinde de fenomenele de umectare și capilaritate. Din acest punct de vedere se poate constata că există corpuri la care viteza de migrare este nulă și corpuri cu viteză de migrare finită, mai mare decît zero.

Într-o lucrare recentă [1] s-a prezentat modelul de uscare fără migrarea umidității. De asemenea, în literatură sînt prezentate unele încercări de modelare a procesului de uscare [2] ... [4].

În lucrarea de față se studiază modelul de uscare cu migrare instantanee a umidității și trei perioade de evaporare (uscare), stabilindu-se ecuații pentru viteza și timpul de evaporare. Rezultatele experimentale se compară cu cele teoretice.

2. Modelul fizic

Migrarea umidității în stare lichidă, în interiorul straturilor de material, constituie procesul de care depinde mecanismul uscării. Viteza de migrare poate varia în limite foarte largi, funcție de proprietățile solidului și lichidului. În cele ce urmează, folosind un model fizic, se realizează modelarea matematică a unui proces de uscare la care viteza de migrare a umidității este infinită (instantanee).

În realizarea modelului fizic pentru uscarea materialelor cu migrare instantanee s-a plecat de la faptul că dacă într-un vas cu lichid se introduc capilare de diametre diferite, deschise la ambele capete, ascensiunea capilară va fi diferită. Înălțimea de ridicare, obținută prin egalarea celor două forțe — forța ascensională și greutatea coloanei de lichid — se calculează cu relația [5]:

$$h = \frac{4\sigma\cos\varphi}{\rho g} \cdot \frac{1}{d}. \tag{1}$$

Dacă două capilare cu diametre diferite ($d_1 < d_2$) sînt puse în legătură, atunci nivelul lichidului din interiorul lor va fi diferit. Diferenţa de nivel este dată de :

$$h = \frac{4\sigma\cos\varphi}{\rho g}\left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2}\right). \tag{2}$$

Utilizînd principiul ascensiunii capilare a lichidului am realizat un model fizic capabil să reproducă procesul de uscare constituit dintr-o perioadă constantă şi două perioade de scădere a vitezei de uscare.

Modelul fizic realizat constă din două capilare cu diametre diferite (fig. 1), unite între ele. Înălţimea capilarei cu diametrul mai mic a fost astfel aleasă încît să fie mai mare decît înălţimea h calculată cu ecuaţia (2). În cele două capilare s-a introdus lichid pînă la nivelul capilarei cu diametrul mai mic, după care capilarele s-au introdus în camera de uscare. Paralel cu capătul deschis al capilarei cu diametrul d_1 s-a circulat un curent de aer cu viteză şi temperatură constante. Capătul superior al capilarei cu diametrul mai mare a fost extras în afara camerei de uscare. Instalaţia folosită pentru experimentare şi condiţiile de lucru au fost prezentate într-o lucrare anterioară [6].

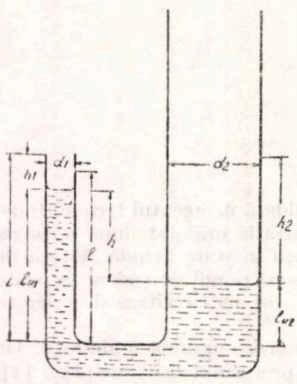


Fig. 1. — Model fizic cu migrare instantanee a umidităţii şi trei perioade de evaporare.

Prin evaporarea lichidului din capilara cu diametru mai mic s-a realizat, sub acţiunea forţei ascensionale, trecerea lichidului dintr-o capilară în alta, astfel că nivelul lichidului în capilara mare a început să scadă. În momentul cînd nivelul lichidului în capilara mare a scăzut sub valoarea h, începe scăderea nivelului lichidului şi în capilara mică ceea ce a implicat încetarea evaporării la capătul capilarei menţinîndu-se în interiorul ei. Viteza de evaporare a început să scadă din ce în ce mai mult, odată cu scăderea lichidului în capilara mică. Diferenţa de nivel în cele două capilare s-a menţinut la valoarea h pînă la dispariţia lichidului din capilara mare. Din acest moment viteza de evaporare a început să scadă şi mai mult.

Dacă se împarte ecuaţia (2) prin lungimea totală a capilarei mici se obţine un număr adimensional, N_σ, de forma :

$$N_\sigma = \frac{4\sigma\cos\varphi}{L\rho g d_2}(a - 1), \tag{3}$$

în care a reprezintă raportul dintre diametrul celor două capilare.

Numărul adimensional N_σ poate lua valori cuprinse între zero şi unu. Pentru $N_\sigma = 0$ se obţine o curbă de uscare cu viteză continuu descrescătoare iar pentru $N_\sigma = 1$ curba vitezei de uscare prezintă o perioadă constantă şi una cu viteză descrescătoare. Toate valorile lui N_σ cuprinse între zero şi unu conduc la curbe ale vitezei de uscare cu o perioadă constantă şi două perioade de scădere a vitezei de uscare.

3. Stabilirea ecuaţiilor pentru viteza şi timpul de evaporare

Plecînd de la modelul fizic se stabilesc relaţii de calcul pentru viteza şi timpul de evaporare. La evaporarea umidităţii, pe baza modelului fizic prezentat în fig. 1, se disting o perioadă constantă şi două perioade cu viteză de evaporare descrescătoare. Deoarece viteza de evaporare este diferită în cele trei perioade studiul se efectuează separat, pe fiecare perioadă.

3.1. Perioada de evaporare cu viteză constantă

Prin trecerea aerului cald paralel cu capătul capilarei are loc evaporarea lichidului de pe suprafaţa capilarei. Înălţimea lichidului din capilara cu diametrul mai mic, l_{u_1}, rămîne constantă şi egală cu lungimea totală a capilarei, L. Nivelul lichidului în capilara cu diametrul mai mare, l_{u_2}, începe să scadă datorită migrării lichidului, sub acţiunea forţei ascensionale, în capilara cu diametrul mai mic. Migrarea este instantanee iar evaporarea lichidului cu viteză constantă are loc pînă cînd nivelul lichidului din capilara mare, l_{u_2}, a scăzut de la valoarea iniţială, egală cu L, la valoarea $L - h$. În această perioadă umiditatea la un moment dat, raportată la umiditatea iniţială, se calculează cu relaţia :

$$w_1 = \frac{1 + a^2\lambda_{u_2}}{1 + a^2}, \tag{4}$$

în care $\lambda_{u_2} = l_{u_2}/L$.

Umiditatea critică, corespunzătoare sfîrşitului perioadei de evaporare cu viteză constantă, se calculează cu relaţia :

$$w_{cr_1} = 1 - \frac{a^2 N_\sigma}{1 + a^2}. \tag{5}$$

Viteza de evaporare rămîne, în această perioadă, constantă şi se poate calcula cu relaţia stabilită într-o lucrare anterioară [1] :

$$U_M = \frac{k_g(p_s - p_1)}{RT}. \tag{6}$$

Timpul de evaporare se obţine plecînd de la expresia vitezei de evaporare scrisă sub forma :

$$U = U_M = -\frac{S_2}{S_1}\rho\frac{dl_{u_2}}{d\tau}, \tag{7}$$

care integrată între limitele L şi l_{u_2}, respectiv zero şi τ_1, conduce la următoarea relaţie :

$$\tau_1 = \frac{L\rho a^2(1 - \lambda_{u_2})}{U_M}. \tag{8}$$

Raportul $L\rho/U_M$ are dimensiunile unui timp, pe care îl notăm cu τ_0. Se poate obţine, plecînd de la ecuaţia (8), un timp adimensional de evaporare de forma :

$$\frac{\tau_1}{\tau_0} = a^2(1 - \lambda_{w_2}). \tag{9}$$

Folosind ecuaţiile (4) şi (5) se obţine timpul adimensional de evaporare funcţie de umiditatea critică şi umiditatea curentă sub următoarea formă :

$$\frac{\tau_1}{\tau_0} = \frac{N_\sigma(1 - w_1)}{N_\sigma + w_{cr_1} - 1}. \tag{10}$$

Prin integrarea ecuaţiei (7), între limitele L şi $L - h$, se obţine timpul total de evaporare cu viteză constantă, care poate fi pus sub formă adimensională :

$$\frac{\tau_{1t}}{\tau_0} = \frac{N_\sigma(1 - w_{cr_1})}{N_\sigma + w_{cr_1} - 1}. \tag{11}$$

3.2. Prima perioadă de scădere a vitezei de evaporare

Această perioadă începe în momentul cînd nivelul lichidului în capilara cu diametrul mai mare a scăzut sub valoarea h, respectiv în momentul cînd începe să scadă nivelul lichidului în capilara cu diametrul mai mic. În această perioadă nivelul lichidului în ambele capilare scade cu aceeaşi viteză. Sfîrşitul acestei perioade corespunde momentului în care s-a evaporat tot lichidul din capilara mare. Nivelul lichidului în capilara cu diametru mai mic, la sfîrşitul perioadei, este egal cu h.

În prima perioadă lichidul se evaporă de pe suprafaţa formată la capătul capilarei şi viteza de uscare rămîne constantă. Scăderea nivelului lichidului, în perioada a doua, introduce o rezistenţă suplimentară, consecinţă a difuziei vaporilor prin capilară, ceea ce are drept efect scăderea vitezei de evaporare. Creşterea continuă a rezistenţei ce se opune difuziei vaporilor contribuie la scăderea vitezei de uscare.

Umiditatea în această perioadă, raportată la umiditatea iniţială, se obţine din :

$$w_2 = \lambda_{w_1} - \frac{a^2 N_\sigma}{1 + a^2}. \tag{12}$$

Umiditatea critică corespunzătoare trecerii de la prima la a doua perioadă de scădere a vitezei de evaporare se calculează cu relaţia :

$$w_{cr_2} = \frac{N_\sigma}{1 + a^2}. \tag{13}$$

Expresia vitezei de evaporare rezultă din distribuţia presiunii parţiale a vaporilor în porţiunea de capilară din care s-a evaporat lichidul. În cazul

macrocapilarelor, pentru distribuția presiunii parțiale se obține următoarea relație [6]:

$$\frac{p}{p_0} = 1 - \frac{[K_{Sh}(1 - p_1/p_0)(\lambda - \lambda_{u_1}]}{1 + K_{Sh}(1 - \lambda_{u_1})}, \tag{14}$$

în care $K_{Sh} = k_g L/D_v$.

Aici K_{Sh} reprezintă un număr adimensional, de forma numărului Sherwood, care conține coeficientul de transfer exterior și coeficientul efectiv de difuzie interior. Acest număr adimensional a fost denumit *comparatorul Sherwood* deoarece compară viteza difuziei interne cu aceea externă.

Ecuația de difuzie a lui Fick poate fi scrisă în acest caz sub forma:

$$\frac{dG}{S_1\, d\tau} = -\frac{D_v\,(dp/dl)}{RT}, \tag{15}$$

în care $dG = d[(S_1 + S_2)\,\rho\,(L - l_{u_1})]$.

Plecînd de la ecuația (15), în care se substituie dp/dl cu valoarea rezultată din ecuația (14), se obține, pentru viteza de evaporare, următoarea relație:

$$U = \frac{k_g(p_s - p_1)/RT}{1 + K_{Sh}(1 - l_{u_1}/L)}. \tag{16}$$

Pentru $l_{u1} = L$ se obține viteza maximă de evaporare (v. ecuația (6)). Viteza de evaporare, scrisă sub formă adimensională, conduce la:

$$\frac{U}{U_M} = \frac{1}{1 + K_{Sh}(1 - \lambda_{u_1})} = \frac{1}{1 + K_{Sh}(w_{cr_1} - w_2)}. \tag{17}$$

Timpul curent de evaporare se obține din ecuația vitezei de evaporare scrisă sub forma:

$$-\rho(1 + a^2)\frac{dl_{u_1}}{d\tau} = \frac{U_M}{l} + K_{Sh}\left(1 - \frac{l_{u_1}}{L}\right). \tag{18}$$

Prin integrarea ecuației (18) între limitele L și l_{u_1} rezultă expresia de calcul a timpului curent pentru evaporarea lichidului în perioada de scădere a vitezei:

$$\tau_2 = (1 + a^2)(1 - \lambda_{u_1})\frac{L\rho}{U_M}\left[1 + \frac{K_{Sh}}{2}(1 - \lambda_{u_1})\right] + \tau_{1t}. \tag{19}$$

Folosind ecuațiile (5), (11), (12) și luînd în considerare că $L\rho/U_M$ are dimensiunile unui timp, notat cu τ_0, se ajunge la expresia timpului curent adimensional de evaporare:

$$\frac{\tau_2}{\tau_0} = \frac{N_\sigma}{N_\sigma + w_{cr_1} - 1}\left\{(w_{cr_1} - w_2)\left[1 + \frac{K_{Sh}}{2}(w_{cr_1} - w_2)\right] + 1 - w_{cr_1}\right\}. \tag{20}$$

Prin integrarea ecuației (18) între limitele de existență a primei perioade de scădere a vitezei de evaporare sau prin particularizarea ecuației (20) se obține pentru timpul total de evaporare ecuația:

$$(21)\quad \frac{\tau_{2t}}{\tau_0} = \frac{N_\sigma}{N_\sigma + w_{cr_1} - 1}\left\{(w_{cr_1} - w_{cr_2})\left[1 + \frac{K_{Sh}}{2}(w_{cr_1} - w_{cr_2})\right] + 1 - w_{cr_1}\right\}.$$

3.3. A doua perioadă de scădere a vitezei de evaporare

Perioada a doua de scădere a vitezei de evaporare începe din momentul în care nivelul lichidului din capilara mare a scăzut la zero. Înălțimea lichidului în capilara mică este h. Viteza de evaporare scade odată cu scăderea nivelului lichidului din capilara mică. Această scădere a vitezei este mult mai pronunțată decît în cazul primei perioade de scădere a vitezei de evaporare, ceea ce se datorește faptului că în prima perioadă de scădere a vitezei de evaporare, descreșterea nivelului în capilara cu diametrul mai mic se producea mult mai lent ca în ultima perioadă, ca urmare a migrării lichidului din capilara mare.

Umiditatea în această perioadă, raportată la umiditatea inițială, este dată de expresia :

$$(22)\quad w_3 = \frac{\lambda_{u_1}}{1 + a^2} = w_{cr_2}\frac{\lambda_{u_1}}{N_\sigma}.$$

Pentru determinarea vitezei de evaporare se pleacă de la ecuația (15), în care $dG = -S_1 \rho\, dl_{u_1}$, se substituie dp/dl cu valoarea rezultată din ecuația (14) și luînd în considerare ecuația (22) se obține :

$$(23)\quad \frac{U}{U_M} = \frac{1}{1 + K_{Sh}(1 - N_\sigma w_3/w_{cr_2})}.$$

Timpul curent de evaporare, în a doua perioadă de scădere a vitezei de evaporare, se obține plecînd de la expresia vitezei de evaporare scrisă sub formă :

$$(24)\quad -\rho\frac{dl_{u_1}}{d\tau} = \frac{U_M}{1 + K_{Sh}(1 - l_{u_1}/L)}.$$

Prin separarea variabilelor și integrare se obține ecuația :

$$(25)\quad \frac{\tau_3}{\tau_0} = \frac{N_\sigma}{N_\sigma + w_{cr_1} - 1}\left\{(w_{cr_2} - w_3)\left[1 + K_{sh} - \frac{K_{Sh} N_\sigma}{2\, w_{cr2}}(w_{cr_2} + w_3)\right] + (w_{cr_1} - w_{cr_2})\left[1 + \frac{K_{Sh}}{2}(w_{cr_1} - w_{cr_2})\right] + 1 - w_{cr_1}\right\}$$

Timpul total de evaporare rezultă prin integrarea ecuației (24) între limitele zero și h sau prin particularizarea ecuației (25), sub următoarea formă :

$$(26)\quad \frac{\tau_{3t}}{\tau_0} = N_\sigma\left\{\left[1 + K_{Sh}\left(1 - \frac{N_\sigma}{2}\right)\right] + \left(\frac{w_{cr_1}}{w_{cr_2}} - 1\right)\left[1 + \frac{K_{Sh}}{2}(w_{cr_1} - w_{cr_2})\right] + \frac{1 - w_{cr_1}}{w_{cr_2}}\right\}.$$

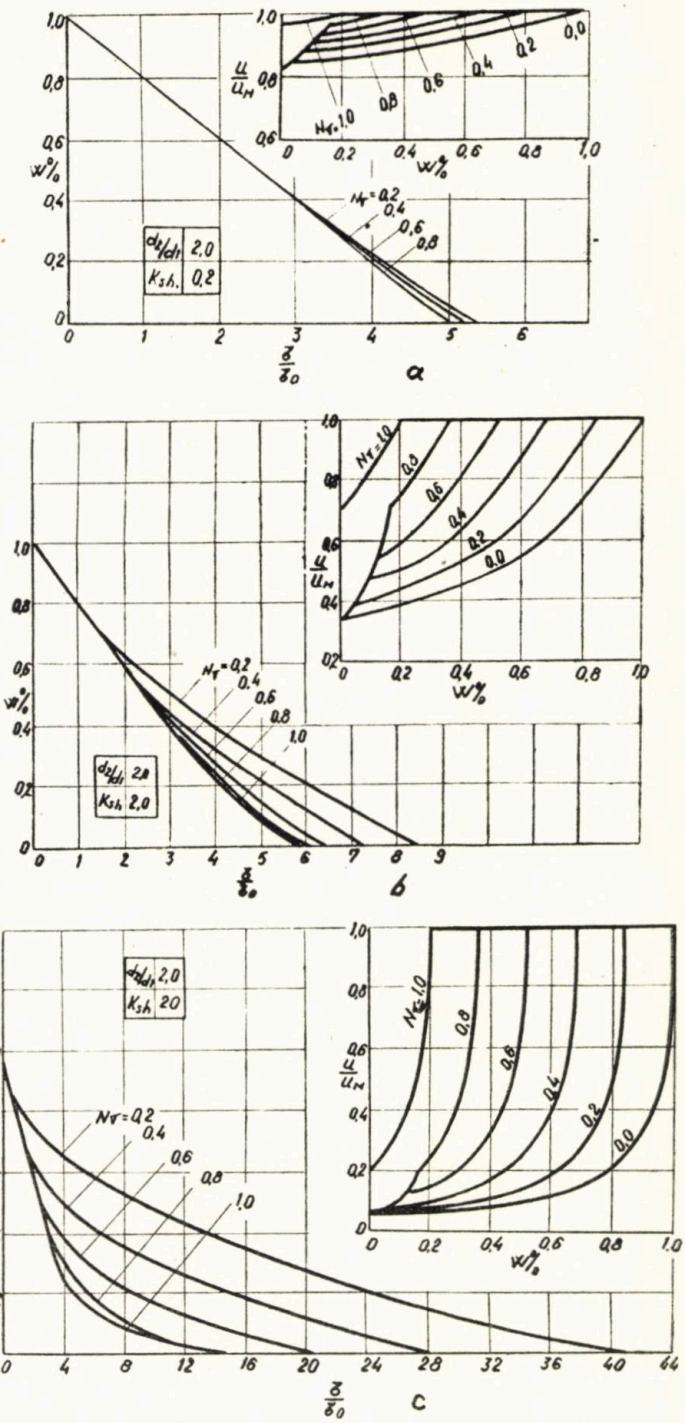


Fig. 2. — Reprezentarea cineticii procesului de evaporare.

În ecuațiile stabilite pentru viteza de evaporare (ecuațiile (6), (17), (23)) și timpul de evaporare (ecuațiile (10), (12), (20), (21), (25) și (26)) intervine fie comparatorul S h e r w o o d, fie numărul adimensional N_σ sau intervin ambele numere adimensionale. Pentru reprezentarea curbelor cinetice ale procesului de evaporare este necesar să se ia în considerare influența acestor numere adimensionale precum și domeniul lor de variație. În acest scop în fig. 2 s-au reprezentat grafic ecuațiile stabilite pentru viteza și timpul adimensional de evaporare.

Variația umidității funcție de timpul adimensional de evaporare și variația vitezei de evaporare raportată la viteza maximă, funcție de umiditate, depind de comparatorul S h e r w o o d și numărul adimensional N_σ. Comparatorul S h e r w o o d influențează atît viteza cît și timpul de evaporare. Numărului adimensional K_{Sh} i s-au dat valori în intervalul 0.2 ... 20. Se observă că odată cu creșterea valorii comparatorului S h e r w o o d viteza de evaporare scade și odată cu aceasta durata procesului de evaporare devine mai mare, ceea ce se explică prin creșterea rezistenței procesului de difuzie internă.

Creșterea valorii numărului adimensional N_σ de la zero la unu conduce la mărirea vitezei de evaporare și la scăderea duratei procesului.

4. Rezultate experimentale

Cercetările experimentale s-au întreprins cu două lichide : alcool etilic absolut și tetraclorură de carbon, la temperaturi ale aerului de 40° ; 60° și 70°C și la viteze de 1,5 și 3,3 m/s. Modelul fizic experimentat a fost constituit din două capilare cu diametrele $d_1 = 0{,}46$ mm și $d_2 = 1{,}42$ mm. Proprietățile fizice ale celor două lichide, la temperatura de 20°C, sînt indicate în tabelul 1.

Tabelul 1

Proprietăți fizice

Substanța	Densitate kg/m³	Tensiune superficială dyn/cm	Presiunea vaporilor saturați mm Hg
Alcool etilic absolut	790	22,8	44
Tetraclorură de carbon	1 630	26,8	90,7

Rezultatele experimentale obținute sînt prezentate sub forma curbelor uscării și a vitezei de uscare. Pentru alcool etilic absolut rezultatele sînt conținute în graficele din fig. 3 și 4.

În fig. 4 se observă existența a trei perioade în procesul de evaporare și și anume, o perioadă constantă și două perioade de scădere a vitezei de evaporare. Se constată că odată cu creșterea temperaturii aerului crește viteza de evaporare a lichidului din capilară iar timpul total de evaporare scade. Rezultate asemănătoare s-au obținut și în cazul evaporării tetraclorurii de carbon(fig. 5 și 6).

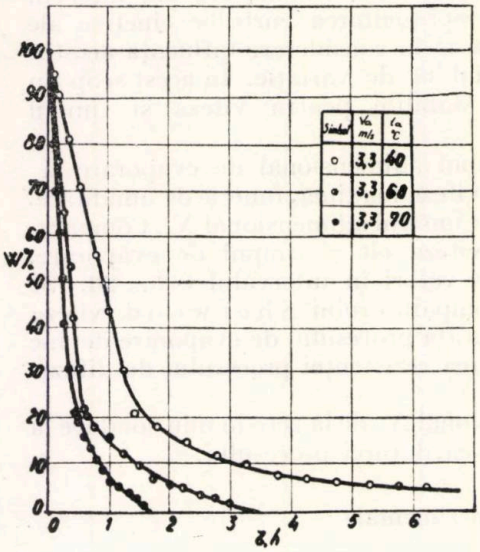


Fig. 3. — Variaţia umidităţii funcţie de timpul de evaporare a alcoolului etilic absolut.

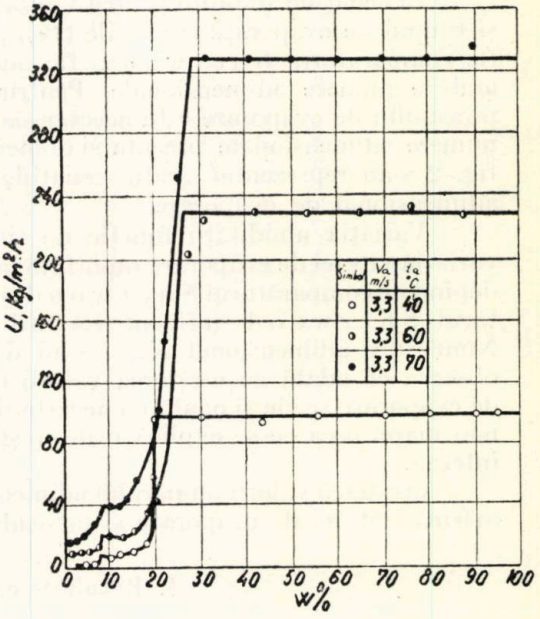


Fig. 4. — Variaţia vitezei de evaporare funcţie de umiditate la evaporarea alcoolului etilic absolut.

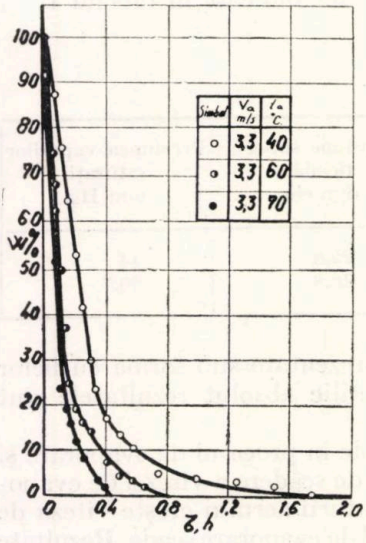


Fig. 5. — Variaţia umidităţii funcţie de timpul de evaporare în cazul evaporării tetraclorurii de carbon.

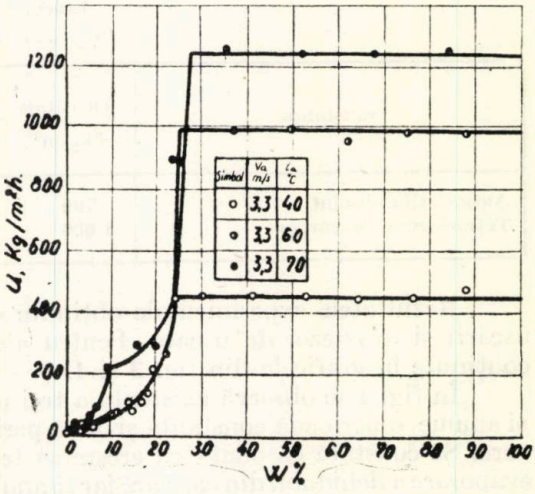


Fig. 6. — Variaţia vitezei de evaporare funcţie de umiditate în cazul evaporării tetraclorurii de carbon.

Pentru a studia influența exercitată de viteza agentului de evaporare asupra curbelor de variație a umidității și vitezei de evaporare s-a lucrat cu două viteze a aerului. Rezultatele experimentale sînt prezentate în fig. 7 și 8.

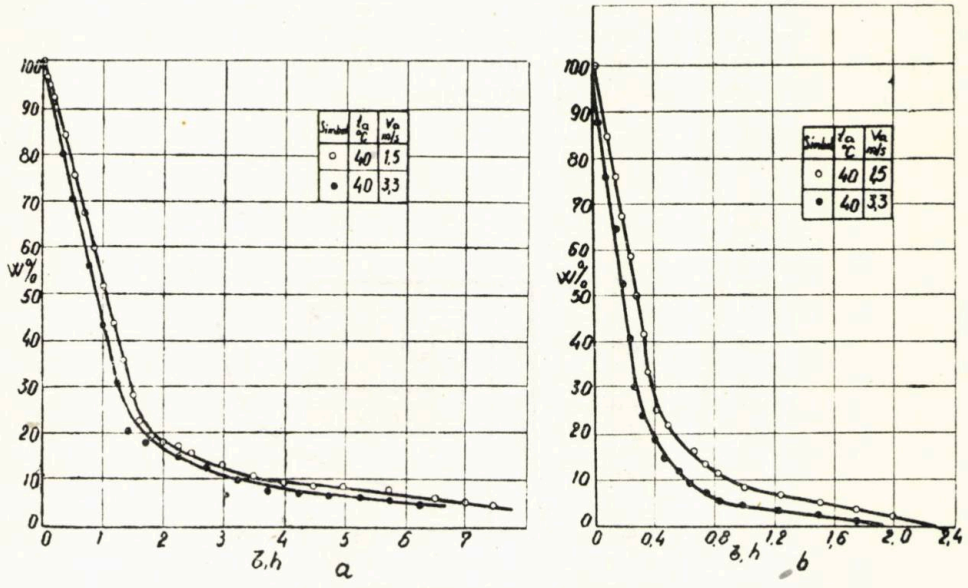


Fig. 7. — Variația umidității funcție de timpul de evaporare : *a* — alcool etilic absolut ; *b* — tetraclorură de carbon.

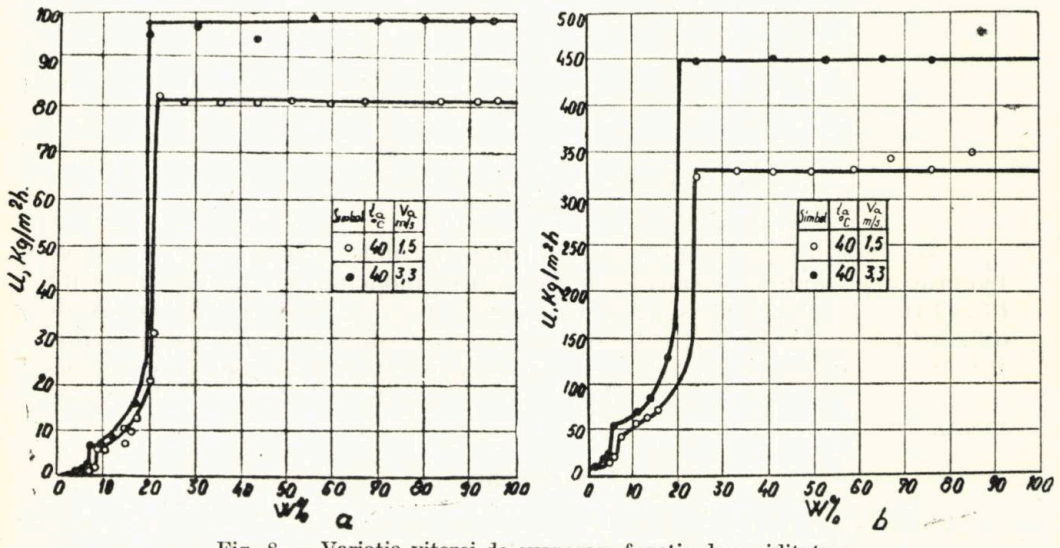


Fig. 8. — Variația vitezei de evaporare funcție de umiditate : *a* — alcool etilic absolut ; *b* — tetraclorură de carbon.

La ambele lichide se constată o creștere a vitezei de evaporare odată cu mărirea vitezei aerului. Influența vitezei aerului este mai pronunțată în perioada constantă a vitezei de evaporare și scade foarte mult în prima perioadă de scădere a vitezei astfel încît în perioada a doua practic viteza de evaporare este influențată neesențial de viteza agentului de evaporare.

Pentru compararea rezultatelor teoretice cu rezultatele experimentale s-a reprezentat în fig. 9 variația umidității funcție de timpul de evaporare și a vitezei de evaporare funcție de umiditate.

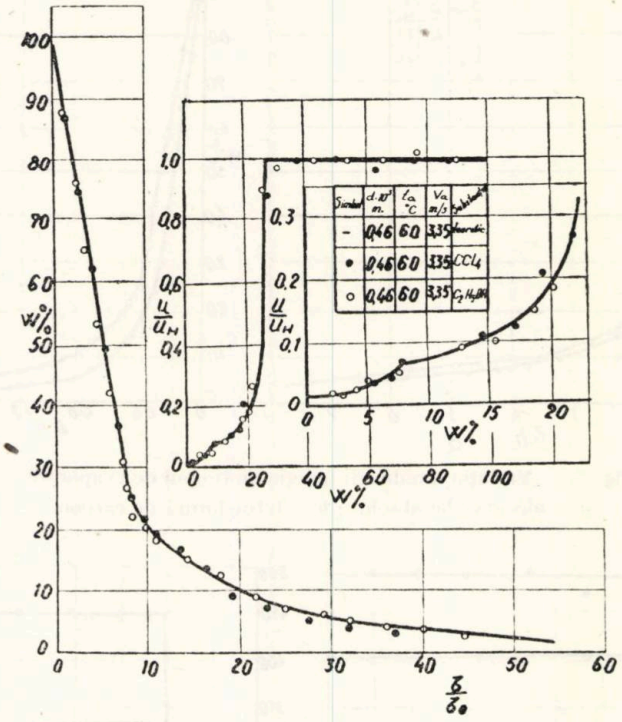


Fig. 9. — Compararea rezultatelor teoretice cu datele experimentale.

În această figură s-au trasat cu linie continuă curbele stabilite pe cale teoretică, calculate cu ecuațiile deduse pentru modelul fizic propus (ecuațiile (6), (10), (17), (20), (23) și (25). În calcul s-a folosit coeficientul efectiv de difuzie în capilară și coeficientul de transfer de masă determinați experimental [6]. Punctele reprezintă datele experimentale; se constată, pentru cele două lichide studiate, o bună concordanță între valorile teoretice și cele experimentale.

5. Concluzii

Se propune un model fizic pentru uscarea materialelor cu migrare instantanee a umidității care au o perioadă de uscare cu viteză constantă și două perioade cu viteză descrescătoare. Pe baza modelului propus s-a stabilit un

număr adimensional N_σ, care poate lua valori între zero și unu. Funcție de valorile lui N_σ se pot obține curbe de uscare cu o perioadă constantă și una sau două perioade cu viteză descrescătoare, sau numai o singură perioadă cu viteză continuu descrescătoare.

Plecînd de la modelul fizic propus s-au stabilit relații de calcul pentru viteza și timpul de evaporare a lichidului în cele trei perioade ale procesului.

Modelul fizic a fost experimentat cu două lichide diferite. S-a stabilit influența temperaturii și a vitezei aerului asupra vitezei și timpului de evaporare. Rezultatele experimentale s-au comparat cu valorile teoretice obținînd o bună concordanță.

Notații

a — raportul dintre diametrele capilarelor;
D_v — coeficientul efectiv de difuzie a vaporilor, [m²/s];
d — diametrul capilarei, [m];
G — cantitatea evaporată, [kg];
g — accelerația gravitațională, [m/s²];
h — înălțimea de ridicare a lichidului, [m];
k_g — coeficientul de transfer de masă, [m/h];
L — lungimea capilarei cu diametrul mai mic, [m];
l — lungimea curentă, [m];
l_u — înălțimea lichidului din capilară, [m];
N_σ — număr adimensional, (ecuația (3));
p — presiunea parțială a vaporilor, [N/m²];
p_0 — presiunea de vapori pe suprafețe plane, [N/m²];
p_1 — presiunea parțială a vaporilor de lichid în aer, [N/m²];
p_s — presiunea de saturație a vaporilor de lichid, [N/m²];
R — constanta gazelor, [j/mol. grad];
S — secțiunea capilarei, [m²];
K_{Sh} — comparatorul S h e r w o o d;
T — temperatura absolută, [°K];
U_M — viteza maximă de evaporare, [kg/m²h];
U — viteza de evaporare, [kg/m²h];
w — umiditatea, [kg/kg];
w_{cr} — umiditatea critică, [kg/kg];
ρ — densitatea lichidului, [kg/m³];
σ — tensiunea superficială a lichidului, [N/m];
φ — unghiul de udare;
τ — timpul, [s];
λ — grosimea relativă;
λ_u — înălțimea relativă a lichidului din capilară.

Indici

1 — capilara cu diametrul mai mic sau perioada constantă;
2 — capilara cu diametrul mai mare sau prima perioadă de scădere a vitezei de evaporare;
3 — a doua perioadă de scădere a vitezei de evaporare;
t — total.

Primită la 7 februarie 1975

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimiei organică și macromoleculară

BIBLIOGRAFIE

1. Tudose R. Z., Cristian Gh., Rev. de chim., **25**, *6*, 456 (1974).
2. Toei R., Hayashi S., Memoirs of the Fac. Eng., Kyoto Univ., **25**, 457 (1963).
3. Toei R., Okazaki M., J. M.I. Eng. Fiz., **19**, *3*, 464 (1966).
4. Oliver D. R., Clarke D. L., The Chem. Eng., *246*, 58 (1971).
5. Niac G., *Chimie fizică*. EDP, Buc., 1966, 462.
6. Tudose R. Z., Cristian Gh., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XX(XXIV)**, *3—4*, s. II, 25 (1974).

THE MATERIAL DRYING MECHANISM

I. The Drying Model with Instantaneous Humidity Migration and Three Periods Evaporation

(Summary)

A physical model is developed for materials drying with instantaneous humidity migration, which show one drying period with constant rate and two periods with decreasing rate.

On the basis of the physical model we obtained relations for calculating the time and the rate of liquid evaporation during the three process periods.

Experimental results have been compared to the theoretical values.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 1—2, 1976
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 66.095.2 : 678-13

CONTRIBUTIONS TO THE STUDY OF POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION OF SOME SUBSTITUTED VINYL DERIVATIVES

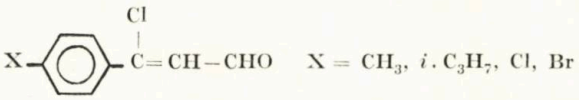
BY

TATIANA LIXANDRU, LUCIA TĂTARU, I. MAZILU and I. COCÎRLĂ

1. Introduction

In previous papers [1], [2] syntheses have been reported of *p*-substituted chloroformylated compounds as well as certain considerations on the reactivity of α-chloro-β-formylstyrene in polymerization reactions.

In the first section of the present paper some kinetic features are discussed regarding the thermal polymerization of the *p*-substituted α-chloro-β-formylstyrene :



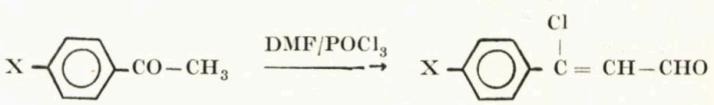
$X = CH_3,\ i.C_3H_7,\ Cl,\ Br$

In the second section of the paper a study is described on copolymerization of the chloroformylated vinylic monomers with styrene and phenylacetylene.

2. Results and Discussions

2.1. Synthesis and Characterization of the Monomers

The monomers syntheses have been carried out according to the indications given in literature, by means of reaction between the acetylated derivatives and the Vilsmeier complex ($DMF/POCl_3$) :



$X = CH_3,\ C_2H_5,\ i.C_3H_7,\ Cl,\ Br$

The obtained vinyl compounds have been characterized by means of the elemental analysis as well as by IR and NMR spectral measurements, their structures and purity being thus confirmed.

2.2. Thermal Polymerization of α-Chloro-β-formyl-*p*-X-styrene

In previous papers [1], [2] the thermal polymerization of α-chloro-β-formyl-*p*-X-styrene was studied at different temperatures and reaction times, for X = CH_3, C_2H_5, *i*. C_3H_7, Cl, Br, NO_2 and a reaction mechanism was proposed.

In the present paper some kinetic features of this process are reported. The data used in the calculus of the reaction rate and energy of activation have been obtained by gravimetrical method. The reaction development at different temperatures is given in Table 1.

Table 1

Kinetic Data for the Thermal Polymerization of α-Chloro-β-formyl-p-X-styrene

Nr.	X	Temperature °C	Time, [min.] 30 Conv. %	*M*	60 Conv. %	*M*	90 Conv. %	*M*	120 Conv. %	*M*	300 Conv. %	*M*	Rate constant, *k* s^{-1}	Energy of activation E_a kcal/mole
1	CH_3	180	17		8.2		24		14	620	27	382	1.53×10^{-3}	
		230	21		15		32		30	1 510	42	900	3.45×10^{-3}	5.796
		300	14		22		56	935	52	841	53	835	4.61×10^{-3}	
2	*i*.C_3H_7	200	3				3.3		8.6	1 018			7.67×10^{-4}	
		230			4		20		45	1 242	32	680	1.82×10^{-3}	6.524
		300	7.4		5.8		53		48	1 379	54	790	2.88×10^{-3}	
3	Cl	180	4.6		15.6		13.1		17	1 380	19	1 300	1.47×10^{-3}	
		230	3.9		8.1		15		21.4	611	33	523	1.85×10^{-3}	6.020
		300	15.4		24		23.6		24.3	1 380	33	1 910	3.06×10^{-3}	
4	Br	180	21.5	682	28.3		21		26.5	1 550	47	1 150	2.42×10^{-3}	
		230	33.7	4 300	29		42		43	2 860	47.6	1 020	5.37×10^{-3}	5.460
		300	39.6	1 120	46		30.8		44.5	1 542	49	1 090	7.30×10^{-3}	

By plotting the curve lg [1/(1 — α)] versus time (Figs. 1 and 2) straight lines passing through origin were obtained, which is indicative of a first order reaction.

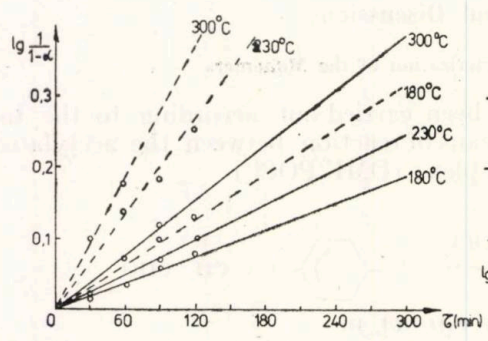


Fig. 1 *a*.—lg [1/(1—α)] versus τ: — α-chloro-β-formyl-*p*-chlorostyrene polymerization; - - - α-chloro-β-formyl-*p*-bromostyrene polymerization.

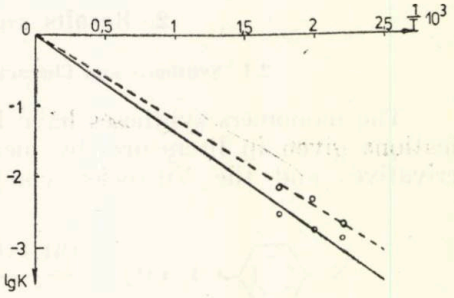


Fig. 1 *b*. — lg K versus $1/T.10^3$: — α-chloro-β-formyl-*p*-chlorostyrene polymerization; - - - α-chloro-β-formyl-*p*-bromostyrene polymerization.

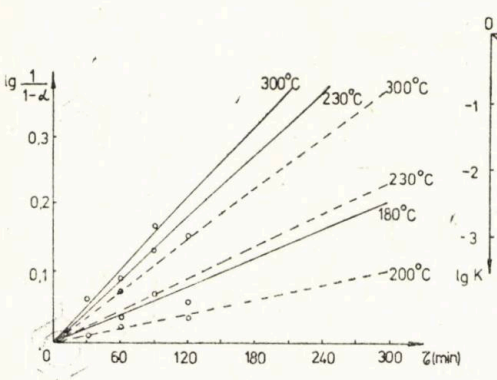


Fig. 2 *a*. — lg [1/(1—α)] versus τ : —α-chloro--β-formyl -*p*-methylstyrene polymerization; – – – α - chloro - β - formyl - *p*-isopropylstyrene polymerization.

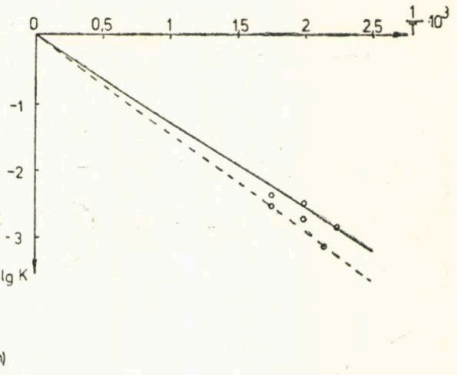


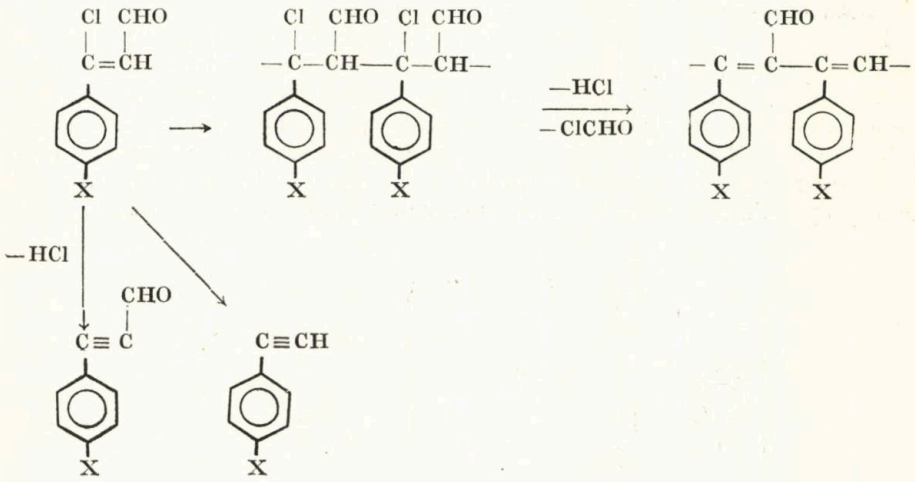
Fig. 2 *b*. — lg *K* versus $1/T \cdot 10^3$: — α-chloro--β-formyl · *p*-methylstyrene polymerization ; – – – α-chloro - β-formyl - *p*- isopropylstyrene polymerization.

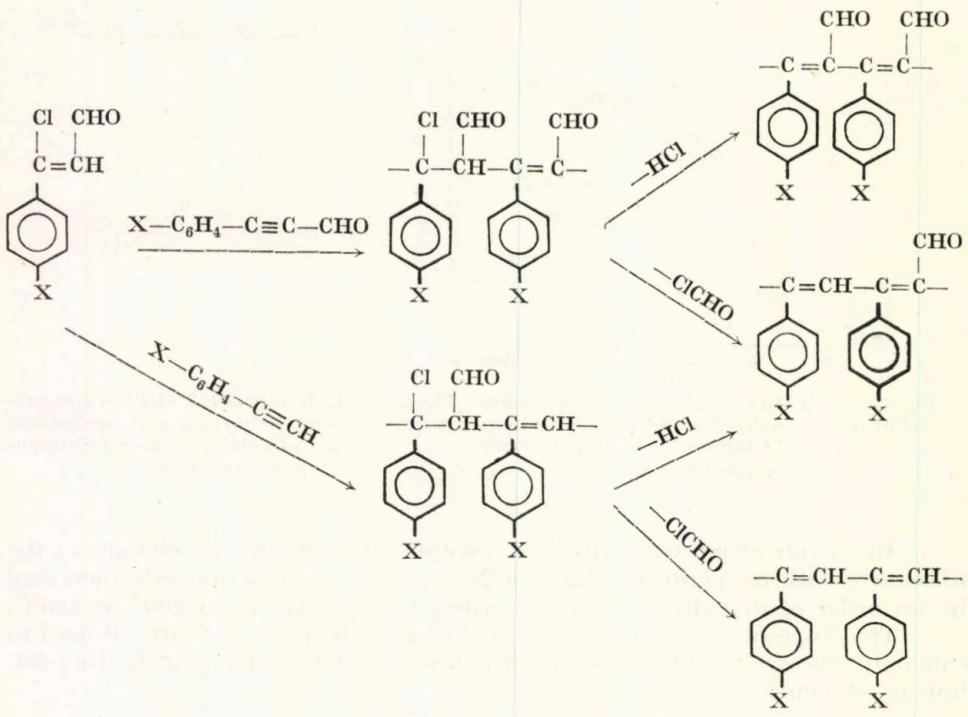
In all considered cases the rate constants were found to change unsignificantly with temperature. Only for $X = i.C_3H_7$ the reaction rate increased by an order of magnitude with increasing temperature from 200° to 230°C.

The slope of the straight line in the curve lg *K* vs. $1/T \cdot 10^3$ allowed to calculate the energy of activation, which was found to decrease in the following sequence :

$$i.C_3H_7 > Cl > CH_3 > Br.$$

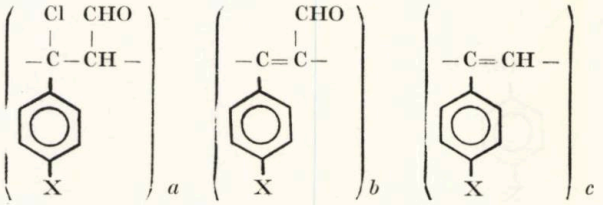
As the polymerization was carried out under argon, in sealed ampoules, the reaction might be assumed to be intiated thermally, according to the radicalic mechanism described in previous papers [1], [2] :





The results of the elemental analyses and those of the spectral measurements indicated the polymer dehydrohalogenation [8], [9] or dehaloformylation during the polymerization process. When dehydrohalogenation or dehaloformylation of the monomer [3], [4] proceeds at a rate greater than that of the polymerization, acetylene monomers are assumed to form firstly, which might then copolymerize with the vinyl monomer.

By taking into account the fact previously settled [1], [2] that the average molecular weights decrease with increasing temperature and reaction time the conclusion might be drawn that besides the concurent reactions discussed above the depolymerization takes also place. The kinetic data shown refer to the overall process. This process consists in several concurrent reactions which results in the same copolymer, having the linear structure and diene or polyene units along the macromolecular chain, of the following form :



In all cases copolymers soluble in benzene have been obtained, which were purified by solving in benzene and precipitated with acidified methanol.

The IR spectra of the copolymers obtained at different temperatures and reaction times are identical (Fig. 3), as the breaking of the main macromolecular chain and the departure of small molecules from the main chain do not cause changes significantly enough to be evidenced by the IR spectra.

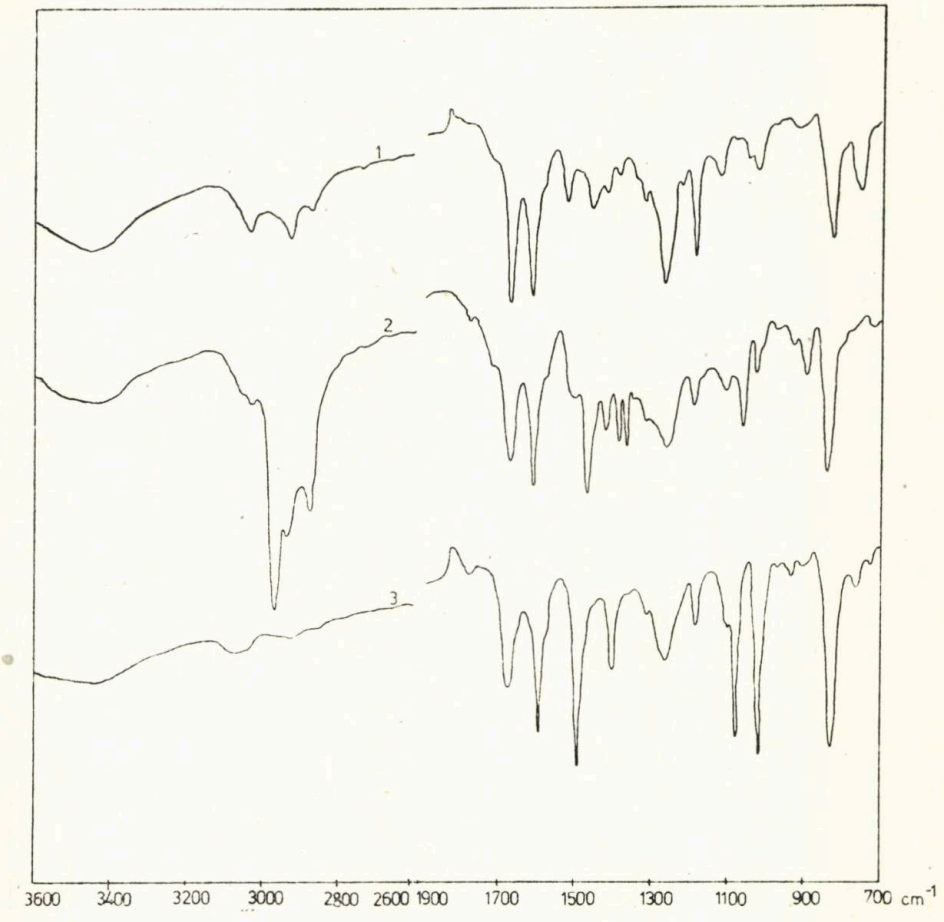


Fig. 3. — The IR spectrum of the polymer obtained by polymerization of: 1° α-chloro-β-formyl-*p*-methylstyrene; 2° α-chloro-β-formyl-*p*-isopropylstyrene; 3° α-chloro-β-formyl-*p*-bromostyrene.

Generally, the spectra show all absorptions characteristic of the monomers, but less intensive: a) 700 ... 900 cm^{-1}, δ_{CH} *p*-disubstituted aromatic, b) 1 400 ... 1 610 cm^{-1}, ν_{C-C} aromatic, c) 1 670 ... 1 680 cm^{-1}, $\nu_{C=O}$, d) 2 970... 3 100 cm^{-1}, ν_{CH} aromatic.

The absorptions determined by olefinic bond and halide are superimposed on those of the aromatic ring.

2.3. Copolymerization of α-Chloro-β-formyl-p-X-styrene

The copolymerization of α-chloro-β-formyl-*p*-X-styrene was studied for the cases X = CH_3, C_2H_5, *i* . C_3H_7, Cl, Br.

As by polymerization of these chloroformylated vinyl monomers the obtained copolymers had the structure discussed above, styrene and phenylacetylene were used as comonomers.

The copolymerization was carried out at temperatures between 150° and 300°C, reaction times of 10 and 20 hours and monomer to comonomer mole ratios of 1/1, 1/2 and 2/1.

Tables 2 and 3 show the variation of the conversion as a function of these parameters.

Table 2

Dependence of Conversion on the Monomer/Comonomer Ratio, Temperature and Reaction Time for Copolymerization of the α-Chloro -β-formyl-p-X-styrene

Nr.	Copolymers X/comonomer	Mole ratio monomer/comonomer	Conversion, [%]									
			150°		180°		200°		230°		300°	
			10 h	20 h	10 h	20 h	10 h	20 h	10 h	20 h	10 h	20 h
1	CH_3/S	1/1			10		17		25	26	46	
2	CH_3/S	1/2			29		35		43	25		
3	CH_3/S	2/1			22		14		39	32	32	
4	CH_3/FA	1/1			28		48		19	26	50	
5	CH_3/FA	1/2			26		39		44	38	30	
6	CH_3/FA	2/1			29		32		40	30	53	
7	Br/S	1/1	3.46	22.5			35		46			
8	Br/S	1/2	19.3				17.6					
9	Br/S	2/1	39.3				29.5					
10	Br/FA	1/1	29.24	23.8			39		55			
11	Br/FA	1/2	30.2				29					
12	Br/FA	2/1	37				36.4					
13	Cl/S	1/1		15.6			29		29.8			
14	Cl/S	1/2	11				5.9					
15	Cl/S	2/1	27.1				11					
16	Cl/FA	1/1		23.5			33		36			
17	Cl/FA	1/2	33.3				24.2					
18	Cl/FA	2/1	38				21.3					

S = Styrene ; FA = Phenylacetylene

In all cases the copolymers soluble in common solvents have been obtained which were purified by solving in benzene, followed by precipitation with acidified methanol.

Table 3

Variation of Conversion as a Function of Time and Mole Ratio Monomer/Comonomer in Copolymerization of the α-Chloro-β-formyl-p-X-styrene (reaction temperature 230°C)

Nr.	Copolymers	Conversion, [%]					
		Mole ratio monomer/comonomer					
		1/1		1/2		2/1	
		10 h	20 h	10 h	20 h	10 h	20 h
1	C_2H_5/S	55	33	39	52	42	29
2	C_2H_5/FA	33	31	38	40	52	45
3	*i*.C_3H_7/S	29	38	30	38	53	31
4	*i*.C_3H_7/FA	35	39	33	38	51	33

S = Styrene; FA = Phenylacetylene.

The data listed in Table 2 and 3 indicate for the most case the decreasing conversion with increasing temperature and reaction time above certain limit. This fact might be explained by the polymer chain scission at higher temperatures and prolonged reaction times, when the amount of oligomers soluble in benzene increases.

The fact is noticeable that although the polymerization of the chloroformylated vinyl monomers studied by us does not proceed at 150°C, the copolymerization with styrene and phenylacetylene takes place, higher conversions being obtained at a monomer/comonomer mole ratio of 2/1 and 1/2, respectively.

2.4. The Molecular Structure of the Copolymers

It was elucidated on the basis of elemental analysis data and IR spectral measurements.

Generally, the IR spectra show all absorption bands characteristic of the monomers (Fig. 4).

The absorption characteristic of the carbonyl group is to be found at 1 670 ... 1 680 cm^{-1}. The bands in the 1 400 ... 1 610 cm^{-1} region are due to the ν_{C-C} valence vibrations in the aromatic ring, while those in the 2 930 ... ... 3 100 cm^{-1} region are due to the aromatic ν_{CH} valence vibrations.

The deformation vibrations of the unsubstituted hydrogen atoms in the *p*-disubstituted aromatic ring are to be found in the 700 ... 900 cm^{-1} range. The bands characteristic of the olefine bond and to halide are superimposed on those of the aromatic ring.

As the copolymerization is accomplished under inert medium it is thermally initiated and proceeds through a radicalic mechanism.

In order to estimate the monomer reactivities in copolymerization reaction, hence the molecular structure of the copolymers, the copolymeriz-

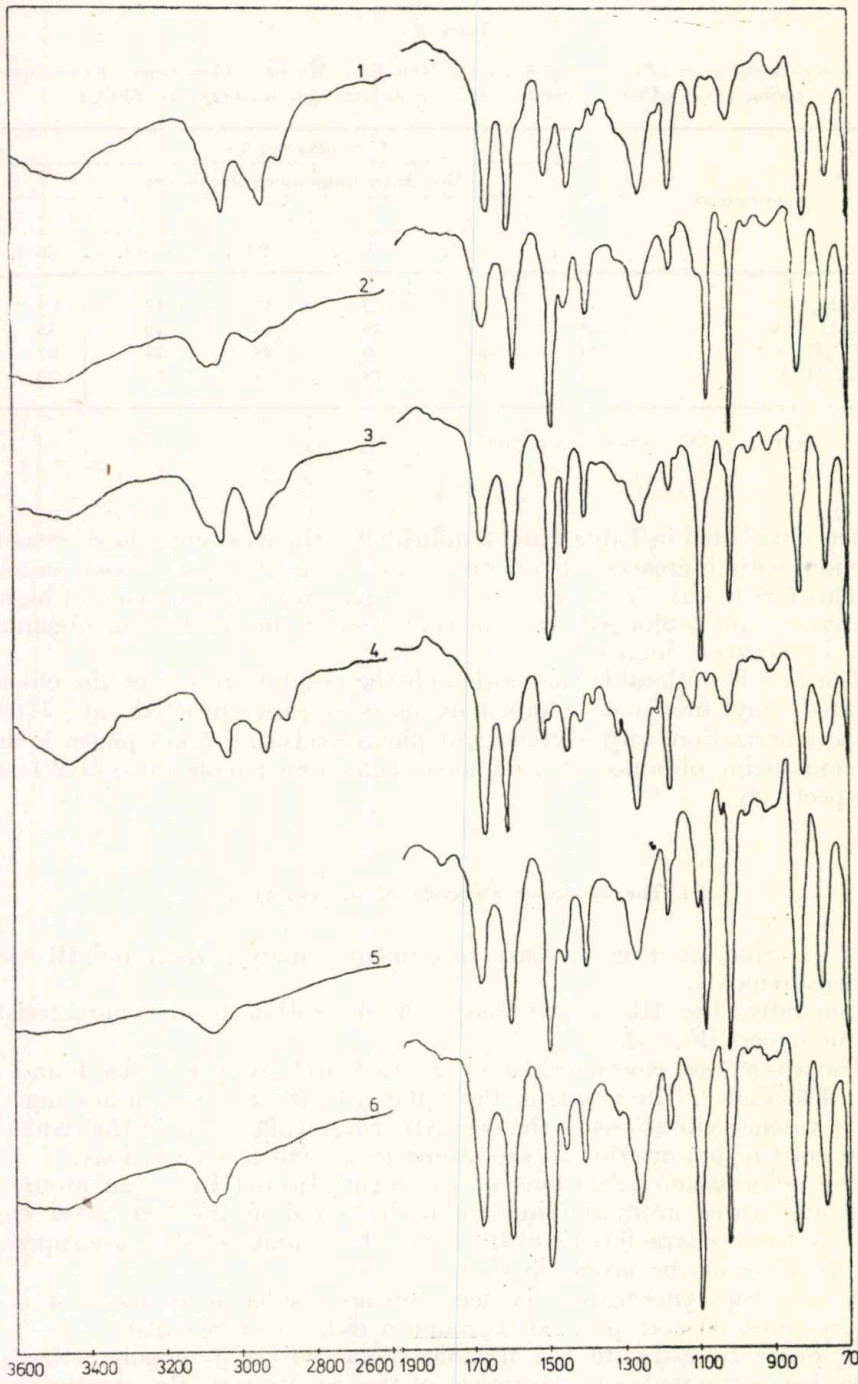


Fig. 4.— The IR spectrum of the copolymer obtained by styrene copolymerization with : 1° α-chloro-β-formyl-*p*-methylstyrene ; 2° α-chloro-β-formyl-*p*-bromostyrene ; 3° α-chloro-β-formyl-*p*-chlorostyrene and by phenylacetylene copolymerization with : 4° α-chloro -β-formyl -*o*-methylstyrene ; 5° α-chloro -β-formyl -*p*-bromostyrene; 6° α-chloro-β-formyl-*p*-chlorostyrene.

tion constants have been determined by LCAO — MO calculations, by applying the relation [10]:

$$-RT \ln r = (\Delta E_{rs})^1 - (\Delta E_{rs})^2,$$

where $(\Delta E_{rs})^1$, $(\Delta E_{rs})^2$ denote the resonance energies of stabilization of the transition states between radical and its monomer and the same radical and comonomer, respectively. The ΔE_{rs} values were calculated according to the indications given in literature [11] and are expressed in $-(\Delta\beta^2/\beta)$ units.

The indices r and s, in ΔE_{rs}, refer to the atom in monomer and the atom in radical, respectively, participating in the transition state. In the present case, the monomers I ...IV participate in the transition state with the atom 3, the electronic density on the frontier orbitals being maximum for these positions. In all cases the carbon 4 is radicalic:

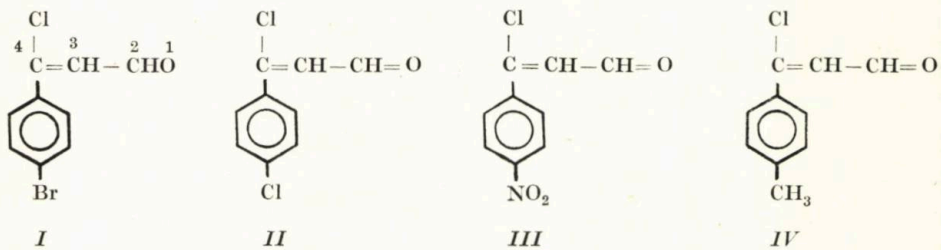


Table 4 lists the values of the copolymerization constants, r, calculated for 60°C (333°K).

In all cases the mole ratio of the two monomers does not show too much importance. In the cases A ... D, the copolymer has a greater content of styrene (more reactive), the monomers I ... IV polymerizing finally by themselves. For the case of copolymerization with phenylacetylene, which is less reactive than the vinyl monomers under consideration, in the situations A_2, B_2 and D_2 the copolymer has a greater content in monomers I ... IV, respectively. The phenylacetylene content in copolymer increases gradually, the phenylacetylene polymerizing finally itself.

It is known the fact that in case of the real copolymerization with a more reactive monomer, an „ideal copolymerization" may take place when the condition $r_1 r_2 = 1$ is fullfiled and the mers sequence is completely random. This is the case for B_2 and D_1. In case of C_2, both copolymerization constants are greater than unity, the homopolymerization tendency being thus more pronounced. In this case a blockcopolymer is formed in a mixture of the two homopolymers.

From the facts considered above it results that, for most cases, the copolymers exhibit fragments having either a block or a statistical structure. In some places on the macromolecular chain of the copolymers systems of

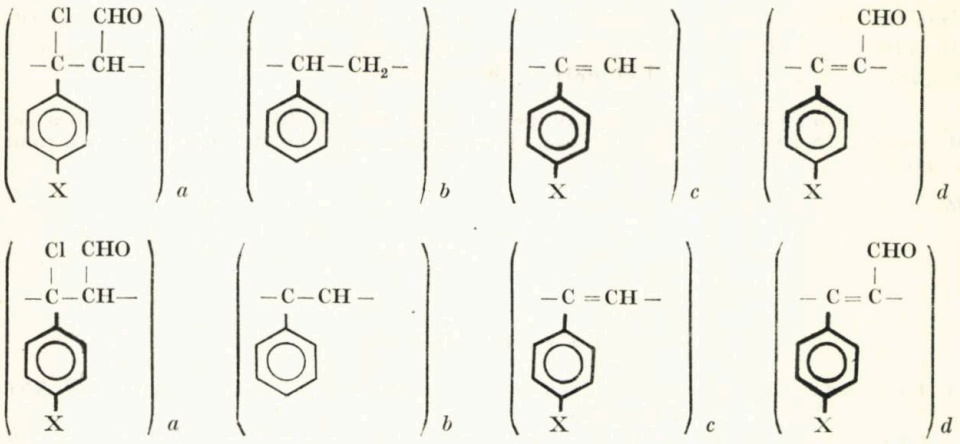
Table 4

Copolymerization Constants

Radical		Monomer	$(\Delta E)_{rs}$ $-(\Delta\beta^2/\beta)$	Difference $(\Delta E)_{rs}$ $-(\Delta\beta^2/\beta)$	$r_{calcul.}$	$r_1 r_2$
A_1	I	I	0.7188	0.1718	0.53	1.11
	I	S	0.8906			
	I	S	0.9323	−0.2035	2.11	
	S	I	0.7288			
A_2	I	I	0.7188			1.01
	I	FA	0.6506	−0.0682	1,28	
	FA	FA	0.6650			
	FA	I	0.7288	0.0638	0.79	
B_1	II	II	0.7148			1.08
	II	S	0.8935	0.1787	0.51	
	S	S	0.9323			
	S	II	0.7272	−0.2051	2.13	
B_2	II	II	0.7148			1.001
	II	FA	0.6515	−0.0633	1.26	
	FA	FA	0.6650			
	FA	II	0.7272	0.0622	0.795	
C_1	III	III	0.7116			3.99
	III	S	0.8497	0.1381	0.60	
	S	S	0.9323			
	S	III	0.4183	−0.5140	6.66	
C_2	III	III	0.7116			2.82
	III	FA	0.6752	−0.0364	1.14	
	FA	FA	0.6650			
	FA	III	0.4183	−0.2467	2.48	
D_1	IV	IV	0.7092			1.005
	IV	S	0.9100	0.2008	0.47	
	S	S	0.9323			
	S	IV	0.7258	−0.2065	2.14	
C_2	IV	IV	0.7092			0.966
	IV	FA	0.6578	−0.0514	1.21	
	FA	FA	0.6650			
	FA	IV	0.7258	0.0608	0.799	

S = Styrene ; FA = Phenylacetylene

alternate double bonds occur, like in case of homopolymers [1], [2] as a consequence of a dehydrohalogenation or dehaloformylation of the chloroformylated vinyl mer :



Our results are in accordance with the ones reported by K o r s h a k [13] and P a u s h k i n [14] which observed the dehydrohalogenation reaction in polymerization of 1-chloro-2-formyl-vinyl-ferrocene.

Taking into account the fact that the units alternate double bonds might provide to polymers semiconducting properties, the electric conductivity was measured for some copolymers, as well as the concentration in paramagnetic particles. But, the registered values are not indicative of semiconducting properties, which might be explained by steric consideration, the molecule coplanarity along the units with alternate double bonds being hindered.

3. Conclusions

In the present paper the kinetics is reported of the thermal polymerization of α-chloro-β-formyl-*p*-X-styrene, as well as the copolymerizations with styrene and phenylacetylene. It was established the following conclusions:

1. The kinetic data on the thermal polymerization of α-chloro-β-formyl-*p*-X-styrene proved that the overal reaction take place according to a first order kinetics, the energy of activation varying between 5.46 and 6.52 kcal/mole.

2. The macromolecular compounds obtained by thermal polymerization of α-chloro-β-formyl-*p*-X-styrene are in fact copolymers, whose structure was determined by means of elemental and spectral analyses data.

3. The copolymerization was studied of α-chloro-β-formyl-*p*-X-styrene with styrene and phenylacetylene. It was thus settled that, generally, over a certain limit of temperature and reaction duration the conversion diminishes as a consequence of the macromolecular scission and of the increasing soluble oligomer amounts.

4. The calculation of the copolymerization constants by means of LCAO — MO method allowed some considerations on the monomers reactivities and on the eventual sequence of the mers in the macromolecular chain.

5. The correlation of the spectral data with that of the elemental analysis and the values of the copolymerization constants leads to the conclusion

that the synthesised copolymers have linear structure and alternate units on the chain, showing in the most cases fragments with block structure and fragments with statistical structure.

Acknowledgment, The authors wish to acknowledge the assistance given by Mihaela Nicolescu-Gorbatîi. Horia Gorbatîi, A. Chiriţescu and I. Fülöp

Received, June 19, 1975

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Organic and
Macromolecular Chemistry

REFERENCES

1. Lixandru T., Tătaru L., Mazilu I., Cocîrlă I., Bul. Inst. polit., Iaşi, XXI (XXV), *3—4*, s. II (1975).
2. Lixandru T., Tătaru L., Mazilu I., Cocîrlă I., Rev. Roum. Chim., **20**, 129 (1975).
3. Bodendorf, K., Mayer R., B., **98**, 3554 (1965)
4. Weissenfels, Schurig H., Hühsam G., Z. Chem., **6**, 471 (1966).
5. Simionescu Cr., Dumitrescu Sv., Lixandru T., Dărîngă M., Simionescu B., Vâţă M., European Polymer J., **8**, 719 (1972).
6. Rosenblum M., Brown N., Popenmeier J., Applebaum M., J. Organomet Chem., *6*, 173 (1966).
7. Ликсандру Т., ЖОХ, **42**, 1991 (1972).
8. Geddes W. C., European Polymer J., **3**, 733 (1967).
9. Stromberg R., Strauss S., Achhammer B., J. Polymer Sci., **35**, 335 (1959).
10. Hayashi K., Yonezawa T., Nagata C., Okamura S., Fukui K., J. Polymer Sci., **20**, 537 (1956).
11. Yonezawa S., Hayashi K., Nagata C., Okamura S., Fukui K., J. Polymer Sci., **14**, 312 (1954).
12. Schneider I. A., *Cinetică chimică*. EDP, Buc., 1974, 238.
13. Юргова Г. А., Чумаков И. В., Эжова Т. М., Джасин Л. В., Сосин С. Л., Коршак В. В., Высокомол. соед., **13**, 2761 (1971).
14. Воронина М. А., Вишнякова Т. П., Паушкин Я. М., Божилова М. А., Алиев Л. Н., Высокомол. соед., **11**, 882 (1969).

CONTRIBUŢII LA STUDIUL POLIMERIZĂRII ŞI COPOLIMERIZĂRII UNOR DERIVAŢI VINILICI SUBSTITUIŢI

(Rezumat)

Se prezintă un studiu cinetic al polimerizării termice a α-clor-β-formil-*p*-*X*-stirenului şi copolimerizarea cu stiren şi fenil-acetilenă.

Calculul constantelor de copolimerizare prin metoda LCAO—MO Hückel a permis unele consideraţii asupra reactivităţii monomerilor şi eventualei secvenţe a merilor pe catena macromoleculară.

Datele analizelor elementare şi spectrale şi valorile constantelor de copolimerizare atestă pentru copolimeri o structură liniară cu unităţi conjugate pe catenă, prezentînd fragmente cu structură bloc şi fragmente cu structură statistică.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXII (XXVI), Fasc 1—2, 1976
Secţia II
CHIMIE ŞI INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 547.466 ; 661.8 ... 37

THE REACTION OF 2-AMINOBENZOPHENONE WITH ARYLISOTHIOCYANATES

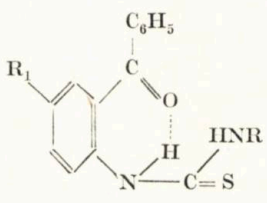
THE PREPARATION OF 2-THIO-3-ARYL-4-PHENYL-2,3-DIHYDROQUINAZOLINES

BY

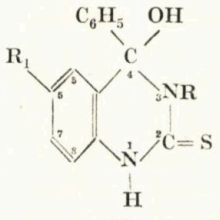
BORIS ARVENTIEV and HEINRICH WEXLER

1. Introduction

As early as 1909, P. C a r r é [1] obtained by heating together 2-aminobenzophenone and phenylisothiocyanate a compound, wich he described as N-phenyl-N'-[2-benzoyl-phenyl] thiourea (1-phenyl-2-orthobenzophenonethiourea) (I_b).



I_{a-e}

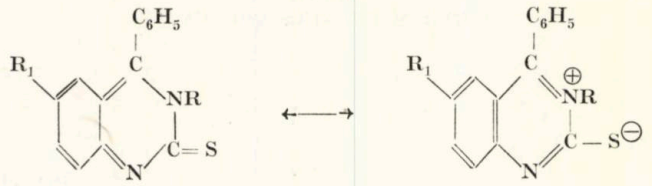


II_{a-e}

In 1938 C. V. G h e o r g h i u and one of the authors [2] obtained colourless compounds by reacting of 2-aminobenzophenone with phenyl-, α-naphtyl-, β-naphtyl - and allyl - isothiocyanate in ethanol at room temperature and have them assigned the structure of 2-thio-4-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydroquinazoline. Thus, starting from 2-aminobenzophenone and phenylisothiocyanate, it was obtained 2-thio-3,4-diphenyl-4-hydroxy - 1,2,3,4 - tetrahydroquinazoline (II_b). The same compound was obtained by the heating without solvent and treating then the reaction product with ether ; the compound melt at 183°C with reddening and by heating it in xylene, a red violet solution results, which decolorizes on cooling. This phenomenon was explained at that time by an ionic dissociation on heating between the carbon atom at position 4 and nitrogen atom at 3, resulting in a oppening of tetrahydroquinazoline nucleus.

In 1966, W. M e t l e s i c s and co-workers [3] on heating 5-chloro-2-aminobenzophenone with methylisothiocyanate in ethanol for 16 hours, obtained a compound to whom they assigned the structure of 2-thio- 3-methyl-4-phenyl-4- hydroxy -6- chloro -1,2,3, 4 - tetrahydroquinazoline (6-chloro-3,4 - dihydro-4-hydroxy- 3 -methyl-4- phenyl 2(1 H) quinazolinethione) (II_a). As the authors show, this compound give colourless xylene solution at room temperature, which become deep red on heating and again colourless on cooling. But if the xylene solution is heated for 60 hours and the water is removed through azeotropic distillation, deep red crystals separated on cooling.

The authors explain the formation of the red product, by the elimination of one water molecule from II_a ; it has the mesomeric structure $III_a \leftrightarrow IV_a$, III_a being covalent formula of 2- thio- 3- methyl- 4- phenyl- 6- chloro-2,3-dihydroquinazoline and IV_a an ionic structure :



III_{a-e} IV_{a-e}

a: R = CH_3, R_1 = Cl; *b*: R = C_6H_5, R_1 = H; *c*: R = *m*-tolyl, R_1 = H; *d*: R = *p*-tolyl, R_1 = H; *e*: R = *o*-tolyl, R_1 = H.

2. Results and Discussion

Based on W. Metlesics and co-workers results, we tried to find if there is any analogy between his case and our case, namely if also the heating of the reaction product of 2-aminobenzophenone with phenylisothiocyanate, losing one water molecule, results in a coloured compound of $III_b \leftrightarrow IV_b$ structure. Indeed, on heating in xylene the ethanol recrystallized reaction product between 2-aminobenzophenone and phenylisothiocyanate until the most of xylene is removed by distillation, red coloured crystals, with rosy violet xylene solution imbibed, were obtained. After a rapid filtration and washing with a little xylene, the crystals are still coloured for more time, but in many months become colourless on the surface. This red compound is hardly soluble in xylene with a red coloration that disappears after some time, the red product passing in the colourless product I_b by fixing a water molecule. Also the red product on heating in water results in the colourless product I_b. We assigned this structure (I_b) based on the IR spectrum, identical with the spectrum of the product obtained by heating without solvent of 2-aminobenzophenone and phenylisothiocyanate. This spectrum doesn't show the O—H group vibration (II_b), corresponding better to a thiourea structure with intramolecular hydrogen bonding (I_b). The IR spectrum in KBr of the reaction product between 2-aminobenzophenone and phenylisothiocyanate obtained in ethanol at room temperature, resembles generally with the one obtained by the heating of componentes (showing differences only in the region 700 ... 800 cm^{-1} and 1 160 ... 1 200 cm^{-1}). The NMR spectrum in dimethylsulfoxid (DMSO) shows the O—H and S—H groups presence, associated by hydrogen bonding corresponding to the tautomeric form of the compound II_b. We suppose that the cyclization of the I_b to II_b and the tautomerization of the last is due to DMSO. It wasn't possible to record the NMR spectrum in apolar solvent as CCl_4, CCl_3D because of the little solubility of this products in these solvents.

Reacting 2-aminobenzophenone with *m*-tolylisothiocyanate in the same conditions (in ethanol solution and without solvent) we obtained a compound whose IR and NMR spectra shows approximately the same similitudes and differences as the reaction products of 2-aminobenzophenone with phenylisothiocyanate. This compound, previously from ethanol recrystallized, on heating in xylene also results in the red compound $III_c \leftrightarrow IV_c$ with the same yield ; it behaves in the same manner as the red compound $III_b \leftrightarrow IV_b$.

We reacted 2-aminobenzophenone with *p*-tolylisothiocyanate only in ethanol solution at room temperature, obtaining with the same yield the colourless product which on heating in xylene passes in the red product $III_d \leftrightarrow IV_d$.

By reacting 2-aminobenzophenone with *o*-tolylisothiocyanate in ethanol solution at room temperature we obtained also the colourless compound, but with a poorer yield. We obtained also the corresponding red product, very probable $III_e \leftrightarrow IV_e$ with a lesser yield.

The crystalline, colourless reaction products between 2-aminobenzophenone and arylisothiocyanates melt with reddening. We suppose that in this case the same as for the heating in xylene, a water molecule is removed from the product I_{b-e} or II_{b-e} (intermediately formed), resulting in the red product $III_{b-e} \leftrightarrow IV_{b-e}$. It seemed to us interesting to measure the removed water. The reaction product of 2-aminobenzophenone and phenylisothiocyanate obtained at room temperature in ethanol solution, was firstly heated till to the melting point, and then at 140° ... 145°C for $1^1/_2$ hours. We found that the weight loss was little greater as the one calculated for one water molecule. When the reaction product of 2-aminobenzophenone and *m*-tolylisothiocyanate recrystallized from ethanol was heated in the same conditions the weight loss was greater than that calculated for one water molecule. We explained that greater loss to be due to the ethoxy-derivative which could be formed when the reaction between 2-aminobenzophenone and arylisothiocyanate is carried out in ethanol or the product is heated in ethanol. On heating, the ethoxy-derivative of II_{b-e} loses ethanol, passing in the red compound $III_{b-e} \leftrightarrow IV_{b-e}$.

Simple estimation showed that the reaction product of 2-aminobenzophenone and phenylisothiocyanate in ethanol solution at room temperature and without crystallization from ethanol, contains 94% mol. derivative I_b and 6% mol. ethoxy-derivative of II_b; on the other hand the reaction product of 2-aminobenzophenone and *m*-tolylisothiocyanate from ethanol crystallized, contains 81.7% mol. I_e and 18.3% mol. ethoxy-derivative of II_e.

The experience showed that the red compound result approximatelly with an double yield from the ethanol recrystallized starting compound in comparison with those result from the not crystallized starting compound. The greater amount of ethoxy-derivative of II_{b-e} in the case of crystallization from ethanol, result in a greater amount of red product $III_{b-e} \leftrightarrow IV_{b-e}$.

On the basis of the above shown it is possible to assert that the reaction product of 2-aminobenzophenone and arylisothiocyanate give on heating red coloured compounds, whose structure might very probably be the mesomeric form $III_{b-e} \leftrightarrow IV_{b-e}$, eventually another ionic structure, having the positive charge on the carbon atom at the position 4.

3. Experimental

All melting points were taken in open capillaries using a GALLENKAMP melting point apparatus and are uncorrected.

The elemental analyses and spectra recording were performed by the Analytical Laboratories of the Institute of Macromolecular Chemistry „P. Poni". The C, H and N microanalyses were taken using a Elemental Analyzer

Mod. 1 102 CARLO ERBA. The S microanalyses were effectuated using the disintegration Schöniger method and titrating with a Ba-salt in the presence of a mixed indicator. IR spectra were recorded on a UNICAM-SP-200 spectrophotometer, in KBr, and NMR spectra on a JEOL-JNM-C-60 HL in DMSO, using TMS as the internal standard.

3.1. 2-Aminobenzophenone

Was prepared by the Ullmann and Bleier [4] method emploing a modification described by H. Scheifele Jr. and D. De Tar [5].

M.p. 106°C ; IR : $\nu_{C=O}$ = 1 610 cm^{-1}, ν_{N-H} = 3 340 and 3 225 cm^{-1}, other bands at : 1 565, 1 535, 1 465, 1 435, 1 315, 1 285, 1 230, 1 160, 1 130, 1 015, 930, 905, 850, 820, 795, 755, 735 and 695 cm^{-1} ; NMR ($CDCl_3$) δ : 5.93 (2H), 6.80 (2H), 7.40 and 7.50 (7H)

3.2. 2-Aminobenzophenone and Phenylisothiocyanate

a) *In Ethanol Solution at Room Temperature*

0.59 g (0.003 mol) 2-aminobenzophenone and 0.41 g (0.003 mol) phenylisothiocyanate were dissolved in 25 ml ethanol 96°. After 7 days the crystalline separated product is filtered and from the filtrate, after concentration in air, a new amount of product deposits. M. p. 180°... 183°C, with reddening ; instantaneous melting point 200°C. Yield 80%; IR : $\nu_{C=O}$ = 1 620 cm^{-1}, ν_{N-H} = 3 250 cm^{-1}, $\nu_{C=S}$ = 1 325 cm^{-1} ; other bands at : 1 605, 1 535, 1 505, 1 460, 1 390, 1 290, 1 240, 1 200, 1 130, 1 035, 1 010, 995, 910, 830, 760 and 700 cm^{-1} ; NMR δ: 6.85 and 7.15 (14 H aromatic), 7.65 (1 H, −SH ···), 11.35 (1H, −OH ···).

0.1374 g product was heated a short time at melting temperature then at 140° ... 145°C for $1^1/_2$ hours. Weight loss : 0.0080 g, found 5.82%.

$C_{20}H_{16}N_2OS$ (I_b or II_b.). Calcd. : H_2O 5.42% ; $C_{22}H_{20}N_2OS$ (ethoxy-derivative of II_b). Calcd. : C_2H_5OH 12.70%.

b) *Heating without Solvent*

0.20 g 2-aminobenzophenone and 0.16 g phenylisothiocyanate were heated in a test tube on a boiling water bath for $^1/_2$ hour. Firstly a homogeneous melting was formed and then the reaction mass hardened. After cooling it was treated with ether and the white product separated was filtered and washed with ether. M.p. 180° ...183°C. Yield 67%.

$C_{20}H_{16}N_2OS$. Calcd. : S 9.64, found : S 9.50 ; IR : $\nu_{C=O}$ = 1 610 cm^{-1}, ν_{N-H} = 3 250 cm^{-1}, $\nu_{C=S}$ = 1 315 cm^{-1} ; other bands at : 1 590, 1 525, 1 490, 1 450, 1 380, 1 280, 1 230, 1 195, 1 170, 1 150, 1 120, 1 025, 990, 905, 820, 760, 750 and 695 cm^{-1}.

3.3. 2-Thio-3,4-diphenyl-2,3-dihydroquinazoline (III_b)

0.33 g reaction product of 2-aminobenzophenone with phenylisothiocyanate, previously recrystallized from ethanol, were introduced into a small flask provided with a distillation condenser, 30 ml xylene were added, then 24 ml xylene was distilled. In the distillation flask there remained red crystals imbibed with a rosy violet coloured xylene solution. These crystals were filtered and washed with a little xylene. 0.15 g product were obtained, yield 45.5%, m. p. 200°C.

$C_{20}H_{14}N_2S$. Calcd. : N 8.91, found : N 9.20 ; IR: 1 605, 1 530, 1 490, 1 465, 1 430, 1 280, 1 240, 1 200, 1 140, 1 040, 770, 740 and 695 cm^{-1}.

The xylene rosy violet filtrate loses colour after some time and deposits 0.03 g colourless crystals whose IR spectrum is identical with those of the compound obtained by heating 2-aminobenzophenone and phenylisothiocyanate without solvent, namely I_b. After the complete evaporation of the xylene filtrate there remain 0.14 g yellowish resinous product, hardly soluble in ethanol.

If one starts from the rude, uncrystallized reaction product between 2-aminobenzophenone and phenylisothiocyanate obtained in ethanol solution and on proceeds as above, a red violet solution remain in the distillation flask from which 0.07 g red crystals (yield 21%) were deposited on cooling and stirring.

$C_{20}H_{14}N_2S$. Calcd. : S 10.20 ; found : S 10.30.

In the xylene filtrate of the red crystals 0.03 g colourless, crystaline product is separated and after the complete evaporation of the xylene filtrat, yellowish, resinous product remain (0.22 g).

3.4. 2-Aminobenzophenone and *m*-Tolylisothiocyanate

a) *In Ethanol Solution at Room Temperature*

0.59 g 2-aminobenzophenone and 0.44 g *m*-tolylisothiocyanate are dissolved in 25 ml ethanol. One goes on as in the previous case. M.p. 180° C with reddening. Yield 75.7 %.

$C_{21}H_{18}N_2OS$.	Calcd. : C	72.80	H	5.23	N	8.08	S 9.25
	Found :	73.10		5.19		8.12	8.99

IR : $\nu_{C=O} = 1\,610$ cm^{-1}, $\nu_{N-H} = 3\,175$ cm^{-1}, $\nu_{C=S} = 1\,320$ cm^{-1} ; other bands at : 3 000, 1 595, 1 530, 1 490, 1 450, 1 240, 1 200, 1 180, 1 160, 1 120, 1 080, 1 050, 1 030, 1 020, 980, 930, 900, 860, 800, 740 and 690 cm^{-1} ; NMR δ : 6.85 and 7.15 (13 H aromatic), 7.60 (1 H, $-$SH $\cdots$), 11.35 (1 H, $-$OH $\cdots$).

The product was heated in ethanol for 30 min and then let to crystallize.

0.1232 g crystallized product was heated at 140° ... 145°C for $1^1/_2$ hours. Weight loss was 0.00805 g, found : 6.50%.

$C_{21}H_{18}N_2OS$ (I_c sau II_c). Calcd. : 5.20% H_2O ; $C_{23}H_{22}N_2OS$ (ethoxy-derivative of II_c). Calcd. : 12.30% C_2H_5OH.

b) *Heating without Solvent*

0.59 g 2-aminobenzophenone and 0.44 g *m*-tolylisothiocyanate were heated and the product isolated as in previous analogous case. M. p. 180°C with reddening. Yield 68% ; IR : $\nu_{C=O} = 1\,610$ cm^{-1}, $\nu_{N-H} = 3\,250$ cm^{-1}, $\nu_{C=S} = 1\,320$ cm^{-1} ; other bands at : 1 600, 1 530 1 490, 1 430, 1 280, 1 200, 1 170, 1 020, 930, 910, 850, 765, 740 and 695 cm^{-1}. The NMR spectrum is identical with those of the product obtained by the method a).

3.5. 2-Thio-3-(*m*-tolyl)-4-phenyl-2,3-dihydroquinazoline (III_c)

One starts from 0.35 g ethanol recrystallized (I_c) and one proceed as in case of III_b preparation. The distillation flask contain a red violet solution which deposit on cooling small red coloured crystals of III_c. One obtains 0.15 g (45.7%). M.p. 170°C.

$C_{21}H_{16}N_2S$.	Calcd. : C	76.83	H	4.90	N	8.53	S 9.76
	Found :	76.84		5.27		8.23	10.11

IR: 1 600, 1 530, 1 480, 1 460, 1 420, 1 275, 1 250, 1200, 1 150, 1 030, 760, 740 and 690 cm^{-1}.

The red violet xylene filtrate loses colour after some time and deposits 0.05 g colourless crystals. IR spectrum is identical with the one of the product obtained by the heating of 2-aminobenzophenone and *m*-tolylisothiocyanate without solvent, namely I_c. After xylene complete evaporation, 0.14 g of a yellowish resin remained.

3.6. The Reaction of 2-Aminobenzophenone with *p*-Tolylisothiocyanate

0.59 g 2-aminobenzophenone and 0.44 g *p*-tolylisothiocyanate are dissolved in 25 ml ethanol. Further one proceeds as in previous cases. M.p. 210°C with reddening at 200°C . Yield 77.7%.

$C_{21}H_{18}N_2OS$.	Calcd. : C	72.80	H	5.23	N	8.08	S 9.25.
	Found :	72.50		5.19		7.91	9.15.

IR : $\nu_{C=O} = 1\,620$ cm^{-1}, $\nu_{N-H} = 3\,225$ cm^{-1}, $\nu_{C=S} = 1\,330$ cm^{-1} ; other bands at : 1 610, 1 540, 1 510, 1 460, 1 290, 1 265, 1 245, 1 200, 1 180, 1 040, 1 000, 910, 820, 760 and 700 cm^{-1} ; NMR δ : 6.80 and 7.10 (13 H aromatic), 7.50 (1 H, $-$S$-$H $\cdots$), 11.30 (1 H, $-$OH $\cdots$).

3.7. 2-Thio-3-(*p*-tolyl)-4-phenyl-2,3-dihydroquinazoline (III_d)

0.35 g of the previous product was introduced in a distillation flask with 30 ml xylene. One proceeds as in the previous cases. The remaining solution in the distillation flask deposit on cooling and stirring 0.07 g small, red crystals. Yield 21.3%. M.p. 220°C.

$C_{21}H_{16}N_2S$. Calcd. : C 76.83 H 4.90 N 8.53 S 9.76
Found : 76.32 5.20 8.28 9.35.

IR : 1 620, 1 540, 1 480, 1 440, 1 285, 1 250, 1 210, 1 040, 750 and 700 cm^{-1}.

After some time the red violete filtrate loses the colour and deposits again 0.03 g colourless product. After xylene complete evaporation remain 0.22 g a yellowish, resinous product.

3.8. The Reaction of 2-Aminobenzophenone with *o*-Tolylisothiocyanate

0.59 g 2-aminobenzophenone and 0.44 g *o*-tolylisothiocyanate are dissolved in 25 ml ethanol. The reaction product separation was more difficult than in the previous cases. M. p. 195°C with reddening at 170°C. Yield 60%.

$C_{21}H_{18}N_2OS$. Calcd. : S 9.25. Found : S 9.63 ; IR : $\nu_{C=O} = 1\,620\ cm^{-1}$, $\nu_{N-H} = 3\,200\ cm^{-1}$, $\nu_{C=S} = 1\,330\ cm^{-1}$; other bands at : 1 605, 1 535, 1 500, 1 420, 1 290, 1 260, 1 215, 1 070, 990, 845, 760, 720 and 700 cm^{-1}.

The product (0.35 g) on heating in xylene (30 ml) gives red violet solution. After the distillation of the most of the xylene, 0.03 g red product was obtained. Yield 9%. M.p. 195°C ; after some time the xylene filtrate loses the colour and deposits 0.05 g colourless crystalline product. After the xylene complete evaporation it remained 0.24 g yellowish resin.

Acknowledgement. The authors are deeply indebted to Professor C.H. Budeanu, Jassy University, for the gift of the arylisothiocyanates samples, to Mr. Gh. Stoica and Mrs. Eugenia Pînzaru-Bărbinţa for elemental analyses, to Mr. V. Bărboiu and Mrs. Cornelia Bernic for spectral data.

Received, March 18, 1974

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Organic and Macromolecular Chemistry
and
Macromolecular Chemistry
Institute „P. Poni", Jassy

REFERENCES

1. Carré P., Bull. Soc. Chim. France, [4], **5**, 280 (1909).
2. Gheorghiu C. V., Arventiev B., Bull. Soc. Chim. France, [5], **5**, 38 (1938).
3. Metlesics W., Silverman G., Toome V., Sternbach L., J. Org. Chem., **31**, 1007 (1966).
4. Ullmann F., Bleier H., Ber. dtsch. chem. Ges., **35**, 4273 (1902).
5. Scheifele H. Jr., De Tar D., Org. Synth., **32**, 8 (1952).

REACŢIA DINTRE 2-AMINOBENZOFENONA ŞI IZOTIOCIANAŢI DE ARIL

Prepararea 2-tio-3-aril-4-fenil-2,3-dihidrochinazolinelor

(Rezumat)

S-a studiat reacţia dintre 2-aminobenzofenona şi izotiocianat de fenil, *m*-, *p*-, *o*-tolil în soluţie alcoolică la temperatura camerei şi la 100°C, fără dizolvant. S-au obţinut produşi de adiţie care în stare solidă au foarte probabil structura de tiouree cu legătura intramoleculară de hidrogen (I_{b-e}). Dacă reacţia are loc în soluţie alcoolică sau dacă produsul este cristalizat din alcool, rezultă de asemenea, în cantitate mai mică sau mai mare, derivaţi etoxilici ai compuşilor II_{b-e}. Aceşti produşi de adiţie, la încălzire în xilen, se transformă, prin pierderea 1 mol. apă, în 2-tio-3-aril-4-fenil-2,3-dihidrochinazoline cu structura $III_{b-e} \leftrightarrow IV_{b-e}$, compuşi de culoare roşie. La rîndul lor aceşti compuşi de culoare roşie, în soluţie xilenică, după cîtva timp şi repede la fierbere cu apa, trec în compuşi incolori I_{b-e}.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXII (XXVII), Fasc. 1—2, 1976
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C.Z. 66.094 : 542.951.3

STUDIUL PROCESULUI DE CLOROSULFONARE AL ESTERILOR ETILICI AI ACIZILOR CLOR-FENOXIACETICI

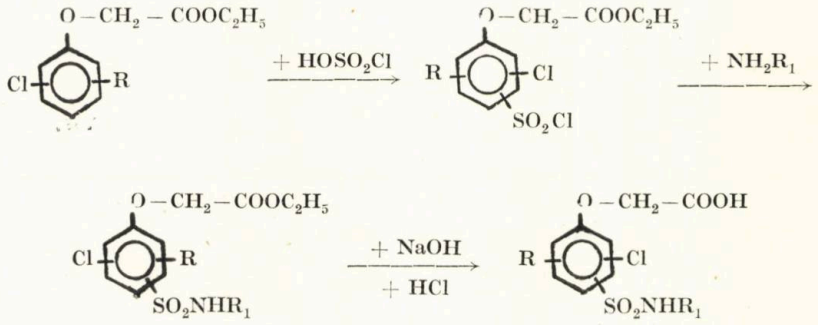
DE

CORNELIU ONISCU şi GH. BOTEZ

1. Introducere

Derivaţii sulfonamidaţi obţinuţi din esterii etilici ai acizilor clor-fenoxiacetici [1]...[4] s-au dovedit a fi buni stimulatori de creştere a plantelor [5] şi a unor microorganisme din specia *Penicillyum* [6], [7] precum şi valoroase materii prime în obţinerea unor peniciline de semisinteză sulfonamidate [8] şi a unor derivaţi cu acţiune neurostimulatoare [9].

Obţinerea acestor derivaţi are loc conform schemei de mai jos, în care etapa determinantă este clorosulfonarea esterilor etilici ai acizilor clor-fenoxiacetici :



unde :

R=H, Cl
R_1=H, CH_3, $NH-CH_2-CH_2-OH$ etc.

Procesul de clorosulfonare este descris prin reacţii paralele şi consecutive care conduc, în principal, la obţinerea esterilor sulfonici şi a sulfoclorurilor :

(1) $$Ar-H + HOSO_2Cl \rightarrow Ar-SO_3H + HCl,$$

(2) $$Ar-H + 2\,HOSO_2Cl \rightarrow Ar-SO_2Cl + HCl,$$

(3) $$Ar-SO_3H + HOSO_2Cl \rightarrow Ar-SO_2Cl + H_2SO_4,$$

(4) $$Ar-SO_2Cl + HOSO_3H \rightarrow Ar-SO_3H + HCl + SO_3,$$

unde: Ar—H= esterii etilici ai acizilor 2-clor, 3-clor, 4-clor, 2,4-diclor și 2,5-diclor-fenoxiacetici.

2. Rezultate și discuții

Mecanismul de reacție, în procesul de clorosulfonare a esterilor etilici ai acizilor clor-fenoxiacetici, s-a stabilit pe baza datelor termodinamice. Pentru cazul esterului etilic al acidului 2-clor-fenoxiacetic și 2-5-diclor-fenoxiacetic valorile mărimilor termodinamice ale reacțiilor (1)...(3), ce conduc în principal la sulfocloruri, sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Denumirea compusului	Reacția (1)			Reacția (2)			Reacția (3)		
	$\Delta_R H^0_{298}$	$\Delta_R S^0_{298}$	$\Delta_R F^0_{298}$	$\Delta_R H^0_{298}$	$\Delta_R S^0_{298}$	$\Delta_R F^0_{298}$	$\Delta_R H^0_{298}$	$\Delta_R S^0_{298}$	$\Delta_R F^0_{298}$
Esterul etilic al acidului 2-clor-fenoxiacetic	— 24,30	72,23	— 45,52	— 46,09	— 55,72	— 29,48	— 55,89	— 33,43	— 45,93
Esterul etilic al acidului 2,5-diclor-fenoxiacetic	— 13,62	76,72	— 36,48	— 38,41	— 54,50	— 22,17	— 43,28	— 30,50	— 34,19

Variația energiei libere a fost calculată cu relația

(5) $$\Delta_R F^0_{298} = \Delta_R H^0_{298} - T\,\Delta_R S^0_{298}$$

iar valorile entalpiei și entropiei reactanților și a produselor de reacție au fost preluate din literatură [10] sau calculate — entalpia din căldura de combustie iar entropia cu relația :

(6) $$S = 11{,}72\,n_C + 17{,}99\,n_H + 25{,}10\,n_O + 30{,}96\,n_S + 33{,}52\,n_{Cl}.$$

Din analiza datelor prezentate în tabelul 1 rezultă că la acțiunea acidului clorsulfonic asupra esterilor etilici ai acizilor clor-fenoxiacetici este posibilă formarea atît a esterilor sulfonici cît și a sulfoclorurilor deoarece valoarea energiei libere a reacțiilor (1) și (2) este negativă. Probabilitatea reacției (1) pentru esterul etilic al acidului 2-clor- și 2,5-diclor-feno-

xiacetic trebuie să fie mai mare întrucît ΔS este mai mare. Acest fapt duce la concluzia că alături de formarea unor cantități mici de sulfoclorură (după reacția (2)) cantitatea cea mai mare de sulfoclorură rezultă din acid sulfonic (după reacția (3)). De asemenea, valoarea energiei libere în cazul cloro-sulfonării esterului etilic al acidului 2-clor-fenoxiacetic fiind mai mare rezultă că se obțin randamente mai mari în sulfoclorură, comparativ cu esterul 2-5-diclor-fenoxiacetic.

Aprecierile termodinamice, deși aproximative, permit, prin corelare cu datele experimentale, stabilirea unui mecanism corect al procesului de clorosulfonare în acest caz.

Pentru verificarea concluziilor termodinamice s-a tratat esterul etilic al acidului 2-clor-fenoxiacetic cu acid clorsulfonic obținîndu-se, la rece, acid sulfonic și urme de sulfoclorură. Prin ridicarea temperaturii și prelungirea timpului de reacție s-a obținut sulfoclorură cu diverse randamente, funcție de condițiile de lucru.

Stabilirea parametrilor optimi ai procesului de clorosulfonare este posibilă prin analiza cinetică a reacțiilor (1)...(4), ale căror viteze sînt date de ecuațiile:

(7) $r_1 = k_1(C_{A0} - C_{As})\,(C_{B0} - C_{As})$, (8) $r_2 = k_2(C_{A0} - C_{SCl})(C_{B0} - 2C_{SCl})$,

(9) $r_3 = k_3\,C_{As}\,(C_{B0} - C_{As} - 2C_{SCl})$, (10) $r_4 = k_4 C_{SCl}(C_{C0} + C_{SCl})$.

În momentul în care esterul este total transformat în ester sulfonic și sulfoclorură ($C_{A0} = 0$) reacțiile (1) și (2) încetează ($r_1 = 0$ și $r_2 = 0$). Reacțiile (3) și (4) vor continua să se desfășoare dacă s-a luat exces de acid clorsulfonic, adică $C_{B0} > 2C_{A0}$, iar vitezele de formare și acumulare a acizilor sulfonici și a sulfoclorurilor vor fi:

(11) $$r_5 = -\,k_3\,C_{As}\,(C_{B0} - C_{As} - 2C_{SCl}) + k_4\,C_{SCl}\,(C_{C0} + C_{SCl}),$$

(12) $$r_6 = k_3\,C_{As}\,(C_{B0} - C_{As} - 2C_{SCl}) - k_4 C_{SCl}\,(C_{C0} + C_{SCl}).$$

Ținînd seama de faptul că în masa de reacție se acumulează la început acid sulfonic iar apoi concentrația acestuia scade pe măsură ce crește concentrația în sulfoclorură, se poate afirma că viteza de scădere a concentrației acidului sulfonic și de creștere a concentrației sulfoclorurii la un moment dat se va anula, adică $r_5 = 0$ și $r_6 = 0$, încît:

(13) $$\frac{C_{SCl}}{C_{As}} = \frac{k_3(C_{B0} - C_{As} - 2C_{SCl})}{k_4(C_{C0} - C_{SCl})}$$

sau dacă se substituie C_{As} din ecuația (13) cu $C_{A0} - C_{SCl}$, ($C_{A0} = C_{As} + C_{SCl}$), se obține:

(14) $$\frac{C_{SCl}}{C_{As}} = \frac{k_3}{k_4} \cdot \frac{C_{A0}\,(M - 1) - C_{RCl}}{C_{C0} + C_{SCl}}.$$

Din ecuația (14) rezultă că pentru a obține randamente mari în sulfoclorură (raportul C_{SCl}/C_{As} de valoare ridicată, deci C_{SCl} mare) este necesar ca M să fie mare ($M = C_{B0}/C_{A0}$), adică $C_{B0} \gg 2C_{A0}$. Valoarea optimă

a lui M pentru cazul clorosulfonării esterilor etilici ai acizilor clor-fenoxiacetici, stabilită experimental, este de 7.

Ceilalţi parametri care determină obţinerea randamentelor maxime în sulfocloruri (temperatura, inclusă în raportul constantelor k_3/k_4 din ecuaţia (14) şi timpul) s-au stabilit de asemenea experimental.

Influenţa temperaturii de reacţie asupra conversiei esterilor etilici ai acizilor clor-fenoxiacetici în sulfocloruri a fost studiată în următoarele condiţii: raport molar ester : acid clorsulfonic 1 : 7, timpul de reacţie fiind de 1 oră. Datele experimentale obţinute sînt redate în fig. 1.

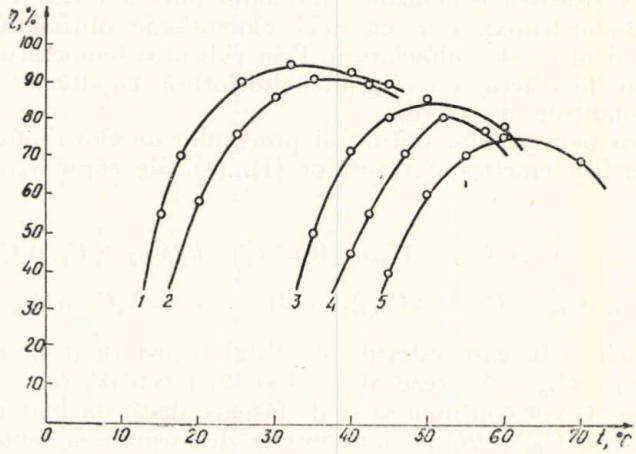


Fig. 1. — Variaţia randamentului în sulfoclorură, funcţie de temperatură, la clorosulfonarea esterilor etilici ai acizilor: 2-clor-fenoxiacetic (*1*); 3-clor-fenoxiacetic (*2*); 4-clor-fenoxiacetic (*3*); 2,5-diclor-fenoxiacetic (*4*) şi 2,4-diclor-fenoxiacetic (*5*).

Temperatura optimă de clorosulfonare depinde de structura esterului, fiind cuprinsă între 30° şi 60°C iar randamentele variază între 75... ...95%. La derivaţii diclouraţi, ca urmare a împiedicărilor sterice şi a dezactivării ciclului aromat de către atomii de clor, randamenele sînt mai mici.

Influenţa timpului de reacţie asupra randamentului în sulfoclorură s-a urmărit prin măsurarea conversiei în timp la temperatura optimă, determinată mai sus, iar cu rezultatele obţinute s-au trasat curbele din fig. 2 din care rezultă că timpul optim de reacţie este de 1 oră.

În continuare, folosind metoda secţiunilor orizontale s-a determinat energia de activare la clorosulfonarea esterilor etilici ai acizilor clor-fenoxiacetici. În acest scop s-a reprezentat în diagrama cinetică $\eta - \tau$ variaţia randamentelor în sulfoclorură funcţie de timpul de reacţie la diverse temperaturi, s-au trasat apoi secţiuni orizontale iar din punctele de intersecţie ale acestora cu curbele de variaţie a randamentului s-au determinat valorile corespunzătoare pentru timpul de reacţie. Diagramele cinetice obţinute sînt redate în fig. 3...7.

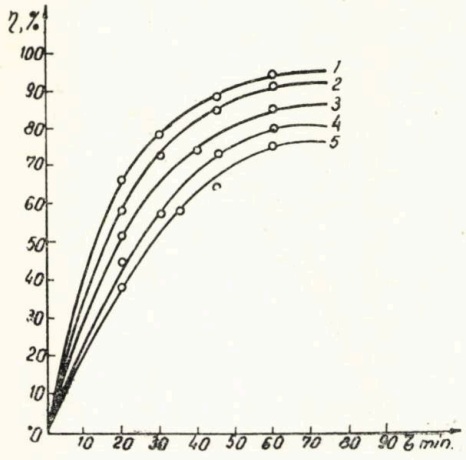


Fig. 2. — Variația randamentului în sulfoclorură funcție de durata de reacție la clorosulfonarea esterilor etilici ai acizilor; 2-clor-fenoxiacetic la 30°C (*1*); 3-clor-fenoxiacetic la 35° C(*2*); 4-clor-fenoxiacetic la 50°C (*3*); 2,5-diclor-fenoxiacetic la 52°C (*4*); 2,4-diclor-fenoxiacetic la 60°C (*5*).

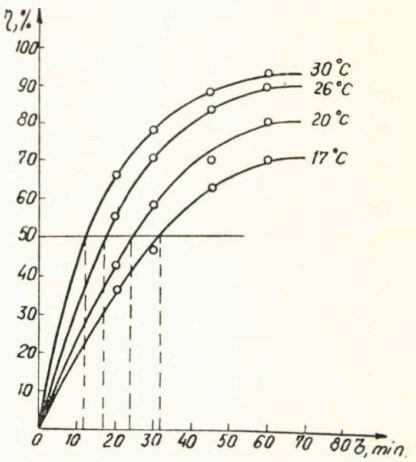


Fig. 3. — Diagrama cinetică la clorosulfonarea esterului etilic al acidului 2-clor-fenoxiacetic.

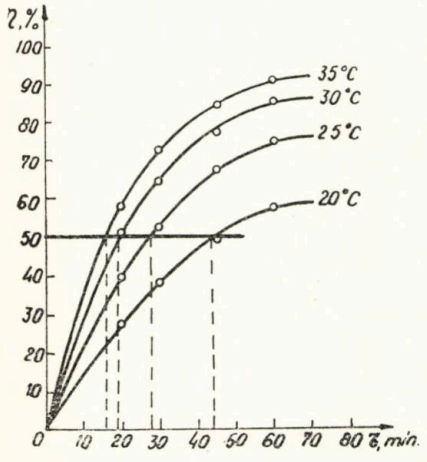


Fig. 4. — Diagrama cinetică la clorosulfonarea esterului etilic al acidului 3-clor-fenoxiacetic.

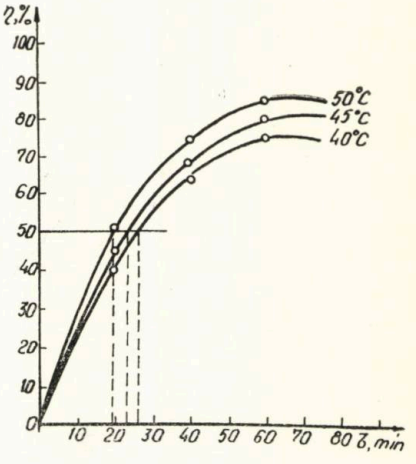


Fig. 5. — Diagrama cinetică la clorosulfonarea esterului etilic al acidului 4-clor-fenoxiacetic.

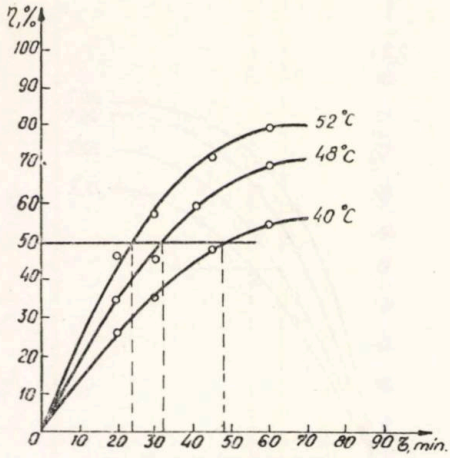


Fig. 6. — Diagrama cinetică la clorosulfonarea esterului etilic al acidului 2,5-diclor-fenoxiacetic.

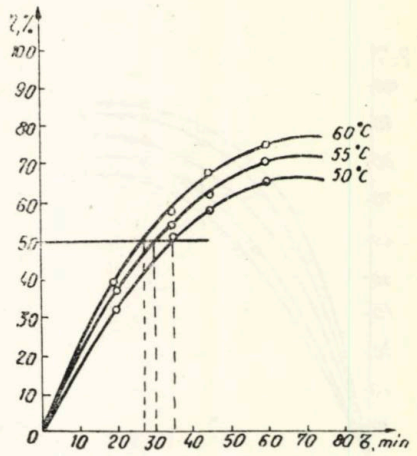


Fig. 7. — Diagrama cinetică la clorosulfonarea esterului etilic al acidului 2,4-diclor-fenoxiacetic.

Reprezentînd grafic în coordonatele $\log 1/\tau$ şi $1/T$ valorile obţinute cu ajutorul diagramelor cinetice, se trasează dreptele din fig. 8 a căror pantă, descrisă prin ecuaţia

$$\log \frac{1/\tau_1}{1/\tau_2} = \frac{E_a}{2{,}303\ R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \tag{15}$$

permite determinarea energiei de activare.

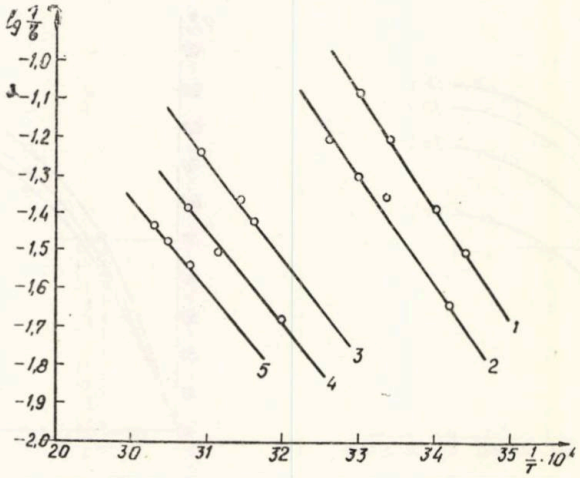
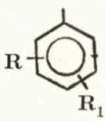


Fig. 8. — Dependenţa $\log 1/\tau$ funcţie de $1/T$ la clorosulfonarea esterilor etilici ai acizilor: 2-clor-fenoxiacetic (*1*); 3-clor-fenoxiacetic (*2*); 4-clor-fenoxiacetic (*3*); 2,5-diclor-fenoxiacetic (*4*); 2,4-diclor-fenoxiacetic (*5*).

Energiile de activare, calculate cu relația (15), prin utilizarea diagramei din fig. 8, sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Formula generală a esterilor supuși clorosulfonării	Nr. crt.	R	R_1	E_a J/mol
	1	2-Cl	H	58 500
	2	3-Cl	H	56 000
	3	4-Cl	H	50 000
	4	2-Cl	5-Cl	46 500
	5	2-Cl	4-Cl	47 600

Din analiza valorilor obținute pentru energiile de activare rezultă că odată cu trecerea de la esterul etilic al acidului 2-clor-fenoxiacetic la esterul 2,4-diclor-fenoxiacetic (derivații (1)...(5)) energia de activare scade în timp ce temperatura de reacție crește. Acest fapt se explică prin efectele de orientare în ciclul aromat, care mărind densitatea electronică a centrelor reactive reduc valoarea energiei de activare și prin efectul de împiedicare sterică a cărei influență este inclusă în factorul preexponențial din ecuația Arrhenius.

Prezența împiedicărilor sterice conduce la scăderea factorului preexponențial și odată cu aceasta la scăderea vitezei de reacție, care va necesita temperaturi mai mari.

3. Partea experimentală

Peste 20 g acid clorsulfonic răcit la 2°...3°C se adaugă sub agitare 5 g 2-clor-fenoxiacetat de etil, după care se ridică temperatura la 30°C și se menține timp de 1 oră. Se răcește apoi masa de reacție și se toarnă în fir subțire, sub o foarte bună agitare, peste un amestec de gheață și apă pentru descompunerea excesului de acid clorsulfonic și precipitarea esterului sulfoclorurat. Precipitatul format se spală pe filtru pînă la neutru și se usucă la 50...60°C.

Purificarea produsului se obține prin recristalizare din alcool de 96% folosind un raport molar între ester sulfoclorurat și alcool 1 : 8. Esterul sulfoclorurat pur se prezintă sub formă de cristale prismatice albe, cu p. t. 70°C, ușor solubile în acetonă. Randament 94%.

Analize

$C_{10}H_{10}Cl_2O_5S$
$M = 313{,}14$

Cl hidrolizabil %
Calculat: 11,32
Găsit: 11,45; 11,39

4. Concluzii

Din cercetările întreprinse rezultă următoarele concluzii:

1. Temperatura de clorosulfonare a esterilor etilici ai acizilor clorfenoxiacetici este cuprinsă între 30° și 60°C pentru un raport molar între ester și acid clorsulfonic de 1 : 7 și durata de reacție 1 oră.

2. Energia de activare este cuprinsă între 58 500 și 46 500 J/mol.
3. Randamentul reacției de clorosulfonare este cuprins între 92% și 75%.
4. Rezultatele cinetice obținute pot servi la proiectarea utilajelor necesare realizării procesului de clorosulfonare a acestor esteri.

Notații

C_{A0} — concentrația inițială a esterilor acizilor clor-fenoxiacetici, [mol/l],
C_{B0} — concentrația inițială a acidului clorsulfonic, [mol/l],
C_{C0} — concentrația inițială a acidului sulfuric, [mol/l],
C_{As} — concentrația momentană a acidului sulfonic, [mol/l],
C_{SCl} — concentrația momentană a esterului sulfoclorurat, [mol/l],
k_1, k_2, k_3, k_4 — constantele de viteză,
M — raportul molar între acidul clorsulfonic și ester fenoxiacetic,
τ — timp, [min],
η — randamentul în sulfoclorură,
H, F — entalpie respectiv energie liberă, [kJ/mol],
S — entropie, [J/mol].

Primită la 18 martie 1975

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologia substanțelor organice

BIBLIOGRAFIE

1. Oniscu C., Botez Gh., Bul. Inst. polit. Iași, XV (XIX), *3—4*, s. II, 63 (1969).
2. Oniscu C., Bul. Inst. polit. Iași, XIV (XVIII), *3—4*, 245 (1968).
3. Botez Gh., Oniscu C., Bul. Inst. polit. Iași, X (XIV), *3—4*, 139 (1964).
4. Oniscu C., Gorea C., Merică E., Botez Gh., Bul. Inst. polit. Iași, XVII (XXI), *3—4*, s. II, 101 (1971).
5. Acatrinei Gh., Botez Gh., Oniscu C., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza", Iași, Seria Biologie, XX, *2*, 247 (1974).
6. Oniscu C., Botez Gh., Agapi G., Brevet RSR, nr. 76 630 (1973).
7. Botez Gh., Oniscu C., Jerca L., Agapi G., Brevet RSR, nr. 76 631 (1973).
8. Botez Gh., Grigoraș M., Ionescu S., Oniscu C., Brevet RSR, nr. 70 863 (1972).
9. Oniscu C., Botez Gh., Nițelea I., Brevet RSR, nr. 80 571 (1974).
10. Landolt-Börnstein, Bd. II, Teil *4*, *Kalorische Zustandsgrößen*. Springer Verlag, Berlin, 1961.

STUDY ON CHLOROSULFONATION PROCESS OF ETHYLIC ESTERS OF CHLOROPHENOXYACETIC ACIDS

(Summary)

The experimental results are reported of thermodynamic and kinetic study on chlorosulfonation process of ethylic esters of chlorphenoxyacetic acids.

The following conclusions may be drawn:

1. Chlorosulfonation temperature of ethylic esters of cloro-phenoxyacetic acids lies between 30° and 60°C, at ester to chlorosulfonic acid mole ratio of 1 : 7 and time of 1 hour.
2. The activation energy lies between 58 500 and 46 500 Joule/mol.
3. The chlorosulfonation yield lies between 75% and 92%.

1977 JAN

40822

F 1503/2

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXII (XXVI)

Fasc. 3—4

SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1976

KÖNYVTÁR ★★★ OKTATÁSÜGYI MŰSZAKI KÖZPONT ★ BUDAPEST 1883

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

Tomul XXII (XXVI)

Fasc. 3—4

SECŢIA II CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

1976

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. em. dr. doc. GH. ALEXA, prof. em. ing. D. ATANASIU, prof. ing. C. CALISTRU, prof. ing. T. GOLGOȚIU, prof. dr. doc. D. MANGERON (secretar), conf. dr. ing. A. MARCHIȘ, prof. dr. doc. D. RUSU, acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU (președinte)

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

II. CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

Prof. dr. doc. M. DIMA
Prof. dr. doc. GH. CHIRIȚĂ
Conf. ing. GH. BOTEZ

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Prof. dr. ing. HUGO ROSMAN (secretar)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 3–4 1976

Secţia II

CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

SUMAR

Pag.

D. P. LAZĂR, Cinetica radicalilor metil captaţi pe sticlă poroasă Vycor (II) (engl., rez. rom.) 7

N. CIUREANU şi R. VASILIU, Cinetica electrodepunerii aliajelor fero-nichel (rom., rez. franc.) 17

OV. ROMAN şi ŞT. IVĂŞCANU, Posibilităţi de utilizare a aparatelor SPEKOL ZV şi ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER la dozarea rapidă a nichelului (engl., rez. rom.) 21

M. K. SHARMA, S. C. AGARWAL şi S. N. SRIVASTAVA, (India), Interacţiunea cîtorva emulgători neionici în emulsii de ulei în apă (engl., rez. rom.) 27

C. IOAN, Comportarea polarografică a colorantului Eriocrom violet B (C. I. 15 670) în amestec apă—etanol (II) (rom., rez. franc.) 35

I. IBĂNESCU, Hidrodinamica filmelor subţiri de lichide nenewtoniene (I) (rom., rez. engl.) 45

C. CALISTRU şi C. LEONTE, Probleme ale modelării proceselor chimice industriale (rom., rez. engl.) 53

C. H. BUDEANU, G. RUSU, Z. COJOCARU şi C. NISTOR, Cercetări în seria unor heterocicli pentagonali cu azot. Sinteza şi testarea activităţii mitodepresive a unor noi 1-acil-4-aril-tiosemicarbazide (engl., rez. rom.) 63

C. GHIRVU, M. PĂSTRĂVANU şi I. COCÎRLĂ, Structura electronică a 5-etinil-acenaftenului şi a dimerilor săi (engl., rez. rom.) 67

AL. CAŞCAVAL şi I. ZUGRĂVESCU, Săruri de sulfoniu (II) (germ., rez. rom.) 75

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XXII (XXVI), Fasc. 3–4 1976

Section II

CHEMISTRY and CHEMICAL ENGINEERING

CONTENTS

Pp.

D. P. LAZĂR, Methyl Radicals Kinetics Trapped on Porous Vycor Glass (II), (English, Romanian summary) 7

N. CIUREANU et R. VASILIU, Cinétique de l'électrodéposition des alliages ferro-nickel (Romanian, French summary) 17

OV. ROMAN and ŞT. IVĂŞCANU, Possibilities of Using ZV SPEKOL Apparatus and ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER for Rapid Dosing of Nickel (English, Romanian summary) 21

M. K. SHARMA, S. C. AGARWAL and S. N. SRIVASTAVA, (India), Interaction of some Non-Ionic Surfactants on Oil-in-Water Emulsion (English, Romanian summary) 27

C. IOAN, Le comportement polarographique du colorant Ériochrome Violet B (C. I. 15 670) dans le mélange eau—éthanol (II) (Romanian, French summary) 35

I. IBĂNESCU, Hydrodinamics of non-Newtonian Liquid Thin Films (I) (Romanian, English summary) 45

C. CALISTRU and C. LEONTE, Problems of the Chemical Processes Modelling (Romanian, English summary) 53

C. H. BUDEANU, G. RUSU, Z. COJOCARU and C. NISTOR, Studies in the Series of Pentagonal Nitrogen Containing Heterocycles. Synthesis and Testing of Mitodepresive Activity of some New 1-Acyl, 4-Aryl, Thiosemicarbazide (English, Romanian summary) 63

C. GHIRVU, M. PĂSTRĂVANU and I. COCÎRLĂ, On the Electronic Structure of the 5-Ethynylacenaphthene and its Dimers (English, Romanian summary) 67

AL. CAŞCAVAL und I. ZUGRĂVESCU, Sulfoniumverbindungen (II) (German, Romanian summary) 75

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Том XXII (XXVI), Вып. 3–4 1976

Секция II

ХИМИЯ и ХИМИЧЕСКАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Д. П. ЛАЗЭР, Кинетика метилого радикалы замороженные на Викор пористые стекло (II), (англ., рез. рум.) 7

Н. ЧЮРЯНУ и Р. ВАСИЛИУ, Кинетика электровыделений Fe — Ni сплавых (рум., рез. франц.) 17

ОВ. РОМАН и ШТ. ИВЭШКАНУ, Возможность использования приборов СПЕКОЛ ЗВ и АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТРОФОТОМЕТР к быстрому анализу никеля (англ., рез. рум.) 21

М. К. ШАРМА, С. К. АГАРВАЛ и С. Н. СРИВАСТАВА, (Индия), Взаимодействие неионных эмульгаторов в эмульсии масло в воде (англ., рез. рум.) 27

К. ЙОАН, Полярографическое поведение красителя Ериокром виолетт (С. I. 15 670) в смеси вода—этанол (II) (рум. рез. франц.) . . . 35

И. ИБЭНЕСКУ, Гидродинамика пленочного течения неньютоновских жидкостей (I) (рум., рез. англ.) 45

К. КАЛИСТРУ и К. ЛЕОНТЕ, Некоторые вопросы моделирование процессов в химическая промышленность (рум., рез. англ.) 53

К. Х. БУДЯНУ, ДЖ. РУСУ, З. КОЖОКАРУ и К. НИСТОР, Исследования некоторых пятичленных азотсодержащих циклов. Синтез и определение ингибирующей активности некоторых новых 1-ацил-4-арил-тиосемикарбазидов (англ., рез. рум.) 63

К. ГИРВУ, М. ПЭСТРЭВАНУ и И. КОКЫРЛЭ, Электронная структура 5-этинилаценафтена и их димеров (англ., рез. рум.) 67

АЛ. КАШКАВАЛ и И. ЗУГРЭВЕСКУ, Сульфониевые соединения (II) (нем., рез. рум.) 75

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 3—4, 1976
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 547.024 : 661.8...35

METHYL RADICALS KINETICS TRAPPED ON POROUS VYCOR GLASS

II. METHYL IODIDE PHOTOLYSIS

BY

D. P. LAZĂR

1. Introduction

It is a quite established fact that methyl iodide photolysis, in either gaseous [1]... ...[4] or condensed [5]...[8] phase, appears as a monomolecular dissociation whose immediately result consists in formation of „hot" methyl radicals and excited atomic iodine :

(1) $$CH_3\dot{I} \rightleftharpoons \dot{C}H_3^* + \dot{I}.$$

The probable mechanism of methyl iodide photolysis, adsorbed on VYCOR surface at room temperature and submitted to UV light irradiation at liquid nitrogen temperature, may be distinctly expressed as [9] :

I. $CH_3\dot{I} \rightleftharpoons (CH_3\dot{I})^*$, the so-called „critical energy accumulation step" ;

II. $(CH_3\dot{I}) \rightleftharpoons (CH_3\dot{I})^*$, or the „activated complex formation step" ; the critical energy concentrates on $C-\dot{I}$ bond ;

III. $(CH_3\dot{I})^{\neq} \rightleftharpoons \dot{C}H_3^* + \dot{I}$, the proper dissociation step.

Most of „hot" trapped methyl radicals formed in the primary process, in a vibrationaly excited state, quickly dissipate their excess energy and recombine with their former molecule partener, the iodine atoms :

(2) $$\dot{C}H_3 + \dot{I} \rightleftharpoons CH_3\dot{I}$$

and, alternatively they can undergo recombination of the type :

(3) $$\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6.$$

To a lesser extent, methyl radicals are able to abstract H atoms from undissociated methyl iodide molecules, to yield methane :

(4) $$\dot{C}H_3 + CH_3\dot{I} \rightarrow CH_4 + \dot{C}H_2\dot{I}.$$

2. Experimental

Practical procedure, aparatus and others details for trapping and irradiating methyl iodide were described in a previous paper [10].

The methyl iodide, adsorbed at room temperature on the VYCOR glass rods (Corning Glass No. 7 930) was submitted to the unfiltered ultraviolet (UV) light influence, at liquid nitrogen temperature.

To prevent disturbances induced by numerous interruptions of the photolysis process imposed by the necessity to explore spin density and to avoid methyl radicals recombination, wich can be of great importance, especially at higher radicals concentration, option has been taken for the particular „through points" method to investigate spin density progress.

For that purpose, a lot of 30 VYCOR rods has been prepared as described in a previous paper [10] and about the same amount of methyl iodide was trapped on each rod. The first VYCOR rod was irradiated for 15 min, the second one for 30 min, the third rod for 45 min, and so on, until a steady spin density has been reached, after a total UV irradiation of about 315 min.

The quantitative experimental results are given in Table 1 and plotted on Fig. 1.

Table 1

The UV Time Influence upon Methyl Iodide Photolysis

Vycor rod number	U. V. time photolysis min	E.P.R. signal intensity a. u.	Vycor rod number	U. V. time photolysis min	E. P. R. signal intensity a. u.
1	15	300	16	240	3 500
2	30	875	17	255	3 590
3	45	1 400	18	270	3 640
4	60	1 600	19	285	3 730
5	75	1 875	20	300	3 850
6	90	2 050	21	315	3 900
7	105	2 300	22	420	4 000
8	120	2 550	23	450	4 000
9	135	2 750	24	510	4 000
10	150	3 000	25	540	4 000
11	165	3 050	26	600	4 000
12	180	3 140	27	675	4 000
13	195	3 250	28	720	4 000
14	210	3 330	29	825	4 000
15	225	3 400	—	—	—

1 a. u. $= 1.25 \times 10^{16}$ spins.

3. Results

The experiments summarised in Table 1 allow the following remarks:

a) The existence of three slope changes on the plot representing the time dependence of methyl radicals formation as a result of the photolysis process (Fig. 1). These slop changes correspond to three different photolysis times: 45, 150, 315 min respectively.

b) The above mentioned slop changes divide the plot of Fig. 1 into three distinct segments, corresponding to three different kinetic domains denoted as *I*, *II*, *III*, in increasing order of their temporal occurance. Thus, the photolytic dissociation of methly iodide takes place with different reaction rates, according to the different values of the potentials through which metyl iodide molecules are trapped on the specific sites of VYCOR.

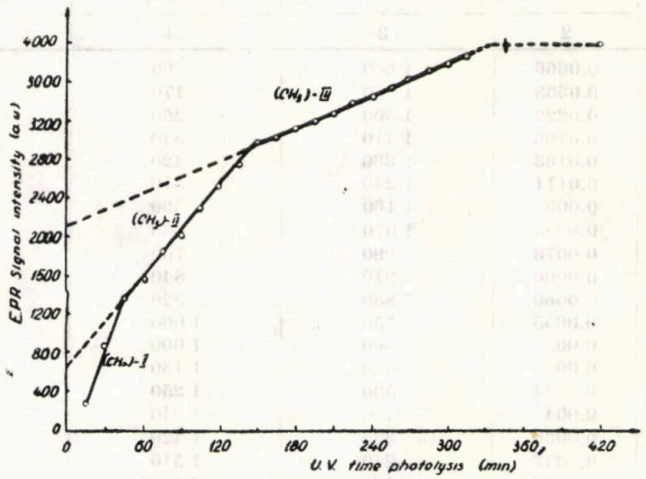


Fig. 1. — Methyl iodotolide UV physis; overall kinetics.

It may be expected, accordingly to Fig. 1, that these specific sites on VYCOR surface to be classified into three groups, also denoted *I*, *II*, *III*, in increasing order of their trapping energies.

Following a 315 min UV irradiation, the maximum yield of methyl radicals was of 3 900 a. u. (arbitrary units; 1 a. u. = 1.25×10^{16} radicals), or 48.75×10^{18} radicals/rod.

If one admit a complete photodissociation of methyl iodide, it follows that the amount of adsorbed iodide on VYCOR surface is roughly equal to methyl radicals yielded in the $CH_3\dot{I}$ photolyisis.

Extending the full segment-*III* (s. Fig. 1) as far as it intercepts the ordinate axis to the point of value 2 150 a. u., one can derive a tentative value for $CH_3\bar{\dot{I}}$-*III* trapped on the specific sites *III* having the highest trapping energies. It may, therefore, be concluded that [$CH_3\dot{I}$]-*III* can be calculated as follows: 3 900 a. u. — 2 150 a. u. = 1 750 a. u., i. e. $2.187 \times \times 10^{18}$ molecules of ($CH_3\dot{I}$)-*III* type, which represents about 44.86% of the total amount of methyl iodide adsorbed on VYCOR.

Photolysis of ($CH_3\dot{I}$)-*III* entirely takes place on the surface and last out at least 315 min. The concentrations of ($CH_3\dot{I}$)-*III* corresponding to the different values of the photolysis time were graphicaly determined by measuring the segments length between whole straight line *III* and the parallel drown to the time axis through the intercept point of value 2 150 a. u. Values of these segment lengths are tabulated in Table 2 (col. 4).

Table 2

Methyl Iodide-III Contribution ($C_0^{III} = 1\,750$ a. u.; $1/C_0^{III} = 5.714 \times 10^{-4}$ a. u.$^{-1}$)

UV time photolysis t min	t^{-1} min^{-1}	$[CH_3\dot{I}]$-*III* C_t^{III} a. u.	$[CH_3\dot{I}]$-*III* dissociated $C_0^{III} - C_t^{III}$	k_0^{III} $(C_0^{III} - C_t^{III})t^{-1}$ a. u. $\times$ min^{-1}
1	2	3	4	5
15	0.0666	1 660	90	6.00
30	0.0333	1 580	170	5.66
45	0.0222	1 500	250	5.55
60	0.0166	1 410	340	5.66
75	0.0133	1 330	420	5.60
90	0.0111	1 240	510	5.67
105	0.0095	1 160	590	5.62
120	0.0083	1 070	680	5.67
135	0.0073	990	760	5.63
150	0.0066	910	840	5.60
165	0.0060	830	920	5.58
180	0.0055	750	1 000	5.55
195	0.0051	660	1 090	5.59
210	0.0047	570	1 180	5.62
225	0.0044	500	1 250	5.55
240	0.0041	410	1 340	5.58
255	0.0039	330	1 420	5.57
270	0.0037	240	1 510	5.59
285	0.0035	160	1 590	5.58
300	0.0033	70	1 680	5.58
315	0.0031	—	1 750	5.60
420	0.0024	—	—	—

Average = 5.62 a. u. $\times$ min^{-1}.

Differences between initial value of methyl iodide-*III* concentration (C_0^{III}) and the corresponding methyl radicals yield for each photolysis time indicate the amount of undissociated $CH_3\dot{I}$-*III* (Table 2, col. 3).

By means of experimental data provided by the entire line *III* shown on Fig. 1, as well as by Table 2 (col. 1 ... 3), one can analyse the photolysis process kinetics for $(CH_3\dot{I})$-*III* with regard to the reaction order (Table 2, col. 4 ... 5).

Data given in Table 2 (col. 5), kineticaly analysed, clearly demonstrate that the photodissociation of methyl iodide proceeds by a zero order mechanism ($k_0^{III} = 5.62$ a. u. $\times$ min^{-1}, or 8.05×10^{16} $\dot{C}H_3 \times$min^{-1}).

By substracting $(CH_3\dot{I})$-*III* contribution from the total initial amount of methyl radicals produced in a 315 min continous UV irradiation period, one obtain the totalized contribution of $(CH_3\dot{I})$-*II* + $(CH_3\dot{I})$-*I*, as it is tabulated in Table 3.

Using data summarized in Table 3 one can plot the curve shown on Fig. 2.

The slope change corresponding to the photolysis time = 45 min allows the separation of the individual contribution of $(CH_3\dot{I})$-*II* and

Table 3

Methyl Iodide-II + Methyil Iodide-I Contribution

U. V. Time photolysis t min	Total E. P. R. signal intensity a. u.	$(CH_3\dot{I})$-*III* contribution (Tab. 2, col. 4) a. u.	$(CH_3\dot{I})$-*II*+*I* contribution a. u.
15	300	90	210
30	875	170	705
45	1 400	250	1 140
60	1 600	340	1 260
75	1 875	420	1 455
90	2 050	510	1 540
105	2 300	590	1 710
120	2 550	680	1 870
135	2 750	760	1 990
150 *)	3 000	840	2 160

*) The end of Methyl iodide-*II*+*I* photsolysis, at t=150 min.

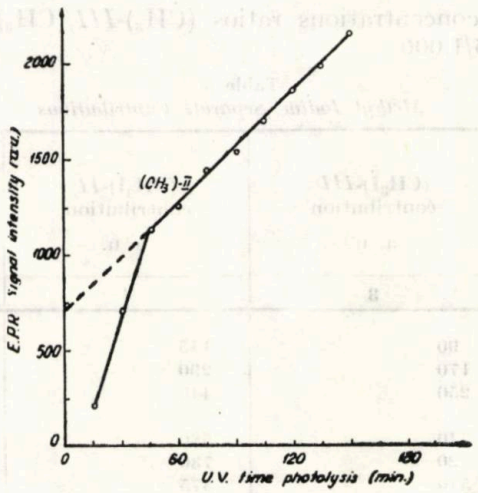


Fig. 2. — Kinetics of $(CH_3\dot{I})$-*I* + $(CH_3\dot{I})$-*II* photolysis.

(CH_3I)-*I* respectively ; extension of the full segment-*II* as far as it intercepts the y-axis gave a intercept value of 700 a. u.

Thus, $(CH_3\dot{I})$-*II* contribution to the total amount of methyl radicals is given by 1 460 a. u. (i. e. 1.925×10^{19} radicals/VYCOR rod), as a result of the difference :

$$2\ 160 \text{ a. u.} - 700 \text{ a. u.} = 1\ 460 \text{ a. u.}$$

The methyl iodide photolysis was estimated to be as long as 150 min ; $(\dot{C}H_3)$-*II* is accounting for 37.43% off total amount of methyl radicals.

Now, having ($\dot{C}H_3$)-*III* and ($\dot{C}H_3$)-*II* contributions precisely determined and anticipating graphical determination, one can provide for ($\dot{C}H_3$)-*I* contribution :

$$(\dot{C}H_3)\text{-}III + (\dot{C}H_3)\text{-}II = 1\,750 \text{ a. u.} + 1\,460 \text{ a. u.},$$

and then substracting this last value from initial $\dot{C}H_3$ concentration (3 900 a. u.) one get ($\dot{C}H_3$)-*I* = 690 a. u., i. e. 0.862×10^{19} radicals/VYCOR rod, that is equivalent to 17.71% off total methyl radicals amount.

A summary of the experimental data are figured on the Table 4.

Table 4

Determination of $\dot{C}H_3$-*I Contribution*

$\dot{C}H_3$ radical type	Specific contribution a. u.	Percentage %
$\dot{C}H_3$-*III*	1 750	44.86
$\dot{C}H_3$-*II*	1 460	37.43
$\dot{C}H_3$-*I*	690	17.71

The specific concentrations ratios ($\dot{C}H_3$)-*III*/($\dot{C}H_3$)-*II*/($\dot{C}H_3$)-*I* are given by 2.536/2.115/1.000.

Table 5

Methyl Iodide Separate Contributions

UV time photolysis *t* min	Total E. P. R. signal intensity a. u.	($CH_3\dot{I}$)-*III* contribution a. u.	($CH_3\dot{I}$)-*II* contribution a. u.	($CH_3\dot{I}$)-*I* contribution a. u.
1	2	3	4	5
15	300	90	145	65
30	875	170	290	415
45	1 400	250	440	*710* — ends ($\dot{C}H_3I$) -*I* contribution
60	1 600	340	580	—
75	1 875	420	730	—
90	2 050	510	875	—
105	2 300	590	1 020	—
120	2 550	680	1 170	—
135	2 750	760	1 315	—
150	3 000	840	*1 460* — ends (CH_3I)-*II* contribution	—
.	.	.	—	—
.	.	.	—	—
.	.	.	—	—
315	3 900	*1 750* — ends (CH_3I)-*I* contribution		
420	4 000	1 850	—	—
.	.	.	—	—
.	.	.	—	—
.	.	.	—	—

*) as graphicaly determined on Fig. 2.

Finally, the ($\dot{C}H_3$)-*I* contribution can be graphicaly determined (from Fig. 2), the results being listed in Table 5.

The value for ($\dot{C}H_3$)-*I* contribution, graphicaly determined, is to a certain extent greater (710 a. u.) than that numericaly established (690 a. u.). Taking for ($\dot{C}H_3$)-*I* contribution the average value of 700 a. u. and together with the numerical values from Table 5 (col. 4), the constant rate k_0^I was found to be 21.75 a. u. $\times min^{-1}$, or 27.19×10^{16} $\dot{C}H_3 \times min^{-1}$.

Experimental data included in Table 5 and plotted on Fig. 2 can be used now to verify the reaction order for ($CH_3\dot{I}$)-*II* photolysis process (s. Table 6).

Table 6

Methyl Iodide Contribution (type *II*), ($C_0^{II} = 1\,460$ a. u.; $1/C_0^{II} = 6.849 \times 10^{-4}$ a. u.$^{-1}$)

UV time photolysis t min^{-1}	t^{-1} min^{-1}	[$CH_3\dot{I}$]-*II* C_t^{II} a. u.	[$CH_3\dot{I}$]-*II* dissociation $C_0^{II} - C_t^{II}$	k_0^{II} $(C_0^{II} - C_t^{II})\, t^{-1}$ a. u. $\times$ min^{-1}
15	0.0666	1 315	145	9.666
30	0.0333	1 170	290	9.666
45	0.0222	1 020	440	9.777
60	0.0166	880	580	9.666
75	0.0133	730	730	9.733
90	0.0111	585	875	9.722
105	0.0095	440	1 020	9.714
120	0.0083	290	1 170	9.750
135	0.0073	145	1 315	9.741
150	0.0066	—	1 460	9.733

Average value = 9.716 a. u. $\times$ min^{-1}.

It may be concluded that there is a zero order reaction for the kinetics of ($CH_3\dot{I}$)-*II* photolytic dissociation: $k_0^{II} = 9.716$ a. u. $\times$ min.$^{-1}$, or $k_0^{II} = 12.14 \times 10^{16}$ $\dot{C}H_3 \times min^{-1}$.

At that moment, using all available data and results it is possible to have a general survey of the methyl iodide photolysis on that three specific trapping sites existing on the VYCOR surface (Table 7 and Fig. 3).

4. Discussion

The conclusions to be drown from these data are the following:

1. As a result of the UV light photolysis, at liquid nitrogen temperature, of the methyl iodide trapped on VYCOR surface, the „hot" methyl radicals and excited iodine atoms are the primary reaction products. In the moment right next to the UV irradiation ceasing, these extremely reactiv species radiately dissipate their excess energy and recombine to restore the initial methyl iodide molecule.

2. VYCOR surface is by no means uniform, neither chemicaly nor physicaly; it is possesing three specific trapping sites, with different potential wells.

Table 7

Methyl Iodide Photolysis (Summarised Experimental and Calculated Data)

UV time photolysis t min	Overall E. P. R. signal intensity. Experimental (s. Table 1) a. u.	Partial contributions to the overall E. P. R. signal intensity, [a. u.]			Overall signal intensity (calculated (col. 3 + 4 + + 5) a. u.
		$(CH_3\dot{I})$-*III* s. Fig. 1	$(CH_3\dot{I})$-*II* s. Fig. 2	$(CH_3\dot{I})$-*I* s. Tab. 5, col. 5	
15	300	90	145	65	300
30	875	170	290	415	875
45	1 400	250	440	*710*	1 400
60	1 600	340	580	—	1 630
75	1 875	420	730	—	1 860
90	2 050	510	875	—	2 095
105	2 300	590	1 020	—	2 320
120	2 550	680	1 170	—	2 560
135	2 750	760	1 315	—	2 785
150	3 000	840	*1 460*	—	3 010
165	3 050	920	—	—	3 090
180	3 140	1 000	—	—	3 170
195	3 250	1 090	—	—	3 260
210	3 330	1 180	—	—	3 350
225	3 400	1 250	—	—	3 420
240	3 500	1 340	—	—	3 510
255	3 590	1 420	—	—	3 590
270	3 640	1 510	—	—	3 680
285	3 730	1 590	—	—	3 760
300	3 850	1 680	—	—	3 850
315	3 900	1 750	—	—	3 920
420	4 000	*1 850*	—	—	4 020
.	.	.	—	—	.
.	.	.	—	—	.
.	.	.	—	—	.
825	4 000	—	—	—	—

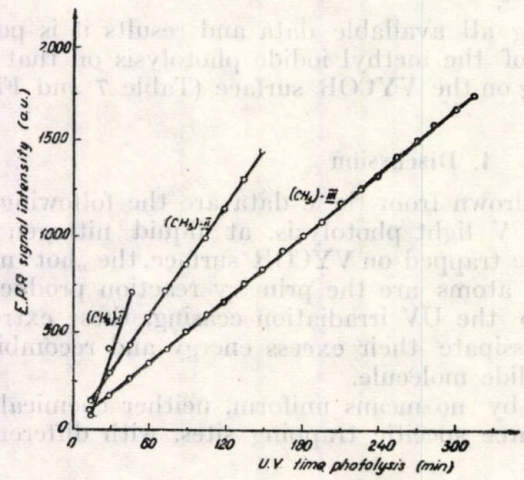


Fig. 3 — Kinetics of methyl radicals formation during photolytic dissociation of methyl iodide traped on specific sites of VYCOR glass; time succesion of individual processes.

3. The photolysis process of trapped methyl iodide is a complex process of total zero order, being composed of three simultaneous zero order processes with different length of time.

4. The quantitative ratios of specific trapping sites (T_s) can be deduced from the methyl radicals particular contributions ratios:

$$T_s\text{-}III/T_s\text{-}II/T_s\text{-}I = (\overset{\cdot\cdot}{C}H_3)\text{-}I/(\dot{C}H_3)\text{-}II/(\dot{C}H_3)\text{-}III =$$
$$= 2.533/2.115/1.000.$$

5. The trapping energies (T_e) succesion is in reverse order with the constant rates succesion:

$$T_e\text{-}I < T_e\text{-}II < T_e\text{-}III\,;\; k_0^I > k_0^{II} > k_0^{III}$$

and

$$T_e\text{-}I/T_e\text{-}II/T_e\text{-}III = k_0^{III}/k_0^{II}/k_0^I =$$
$$= 5.620/9.716/21.750 = 1.00/1.73/3.86 \approx 1/2/4.$$

Received, May 17, 1974

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Physical Chemistry

REFERENCES

1. Schultz R. D., Taylor H. A., J. Chem. Phys., **18** (1950).
2. Hudson F. P., Williams R. R. Jr., Hamill W. H., J. Chem. Phys., **21**, 1894 (1953).
3. Martin G. M., Noyes W. A. Jr., J. Am. Chem. Soc., **75**, 4 183 (1954).
4. Harris G. M., Willard J. E., J. Am. Chem. Soc., **76**, 4 678 (1954).
5. Pottie R. F., Hamill W. H., Williams R. R. Jr., J. Am. Chem. Soc., **80**, 4 224 (1958).
6. Bass C. D., Pimentel G. C., J. Am. Chem. Soc., **83**, 3 754 (1961).
7. Ayscough P. B., Evans H. E., Trans. Faraday Soc., **60**, 801 (1964).
8. Claridge R. F. C., Willard J. E., J. Am. Chem. Soc., **87**, 4 992 (1965).
9. Marcus R. A., J. Chem. Phys., **20**, 359 (1952).
10. Lazăr D. P., An. Șt., Univ. „Al. I. Cuza", Iași, Sect. I Ch. (in print).

CINETICA RADICALILOR METIL CAPTAȚI PE STICLĂ POROASĂ VYCOR
II. Fotoliza iodurii de metil

(Rezumat)

Se descrie cinetica formării radicalilor metil prin fotoliza UV a iodurii de metil adsorbită pe sticlă poroasă VYCOR.

S-a stabilit că procesul de fotoliză, la temperatura azotului lichid, duce la formarea de radicali metil „fierbinți" și atomi de iod excitat; radicalii metil își pierd repede excesul de energie reacționînd radiativ, în principal, cu atomii de iod.

Fotoliza iodurii de metil adsorbită pe VYCOR este un proces complex, de ordin cinetic zero, avînd loc în întregime pe suprafață și constînd din trei procese de ordin zero parțial suprapuse în timp. Existența acestor procese simultane de fotoliză este condiționată de prezența pe suprafața VYCOR a trei tipuri de locuri specifice pe care iodura de metil este trapată cu energii diferite și în proporții diferite. Fotoliza iodurii de metil are loc deci independent pe cele trei locuri specifice de captare, prin procese de ordin zero, cu viteze de reacții diferite și pe durate de timp diferite, așa după cum se observă și din fig. 3.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 3—4, 1976
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 669.245; 621.357.9

CINETICA ELECTRODEPUNERII ALIAJELOR FERO-NICHEL

DE

NICOLETA CIUREANU și RADU VASILIU

1. Introducere

La electrodul pe care se formează catodic un aliaj fero-nichel au loc reacțiile :

$$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni, \quad Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe, \quad H^+ + e \rightarrow 1/2\, H_2 .$$

În soluțiile de săruri simple, la pH = 4, reducerea ionilor de hidrogen decurge cu o viteză neglijabilă ($i_0 = 10^{-16}$ [1]) în raport cu viteza de reducere a ionilor Fe^+ și Ni^{2+} ($i_{0_{Ni^{2+}}} = 10^{-9}$ și $i_{0_{Fe^{2+}}} = 10^{-7}$ [2]), astfel încît pot fi luate în considerație numai primele două procese. Pentru a stabili ecuația cinetică a procesului total, se pune problema dacă aceste reacții parțiale sînt paralele sau consecutive. În literatură se întîlnesc păreri diferite.

Dacă se postulează un mecanism de reacții paralele și independente, viteza procesului total, exprimată prin densitatea de curent pe electrod, este :

$$i = i_1 + i_2 = i_1\left(1 + \frac{i_2}{i_1}\right). \tag{1}$$

În cazul reacțiilor consecutive, vitezele proceselor parțiale și totale satisfac relația :

$$i^{-1} = i_1^{-1} + i_2^{-1} . \tag{2}$$

Cele două tipuri de reacții pot fi recunoscute prin criteriul funcțiilor $i = f(b^{-1})$ și $i^{-1} = f(b^{-1})$ [3], unde $b = \partial e/(\partial \log i)$. Această derivată a potențialului de electrod în raport cu $\log i$ nu este constantă în procesul total, chiar în domeniul cineticii de tranziție, cînd pentru reacțiile singulare, potențialul variază liniar cu $\log i$.

Ecuația (1), prin logaritmare și derivare în raport cu potențialul e, poate fi pusă sub forma :

$$i^{-1} = i_1^{-1}\left(\frac{b_1}{b_1 - b_2} - b_1 b_2 \frac{1}{b}\right),$$

unde b_1 și b_2 sînt constante iar i_1 poate fi considerat constant deoarece $b_1 \ll b_2$. Deci, în cazul reacțiilor paralele, funcția $i^{-1} = f(b^{-1})$ trebuie să fie liniară.

Pentru reacțiile consecutive, un calcul similar arată că funcția $i = f(b^{-1})$ trebuie să fie de asemenea liniară.

2. Rezultate experimentale

Au fost ridicate curbele densitate de curent — potențial pentru reducerea ionilor Ni^{2+} și Fe^{2+} din soluții de sulfați, la 25°C, concentrațiile fiecărei specii ionice fiind 1 ; 0,5 ; 0,25 ; 0,125 mol.l^{-1} (fig. 1).

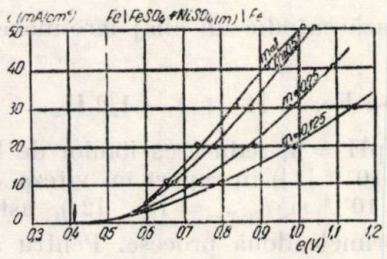


Fig. 1

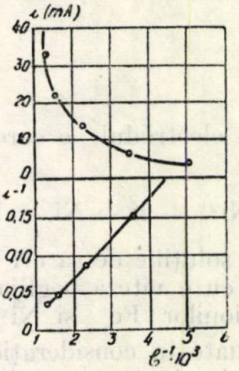


Fig. 2

Prin derivare grafică s-au calculat valorile lui b la diferite valori ale densității de curent. În fig. 2 sînt reprezentate datele astfel obținute, în coordonate $i - b^{-1}$ și $i^{-1} - b^{-1}$.

Se constată că funcția $i^{-1} = f(b^{-1})$ este liniară, ceea ce corespunde unui mecanism de reacții paralele independente. Acest rezultat concordă cu cel al cercetărilor care au stabilit că nu există straturi succesive de fier și nichel în aliajul catodic, așa cum ar fi necesar în cazul reacțiilor consecutive.

Ținînd seama că pentru fiecare proces parțial, în domeniul de potențial în care s-a lucrat, este valabilă cinetica de tranziție, ecuația procesului total va fi:

$$(3)\quad i = i_{Ni} + i_{Fe} = i_{0Ni} \exp\left[\alpha_{Ni} \frac{ZF}{RT}(e - e_{ech})\right] + i_{0Fe} \exp\left[\alpha_{Fe} \frac{ZF}{RT}(e - e_{ech})\right].$$

Această ecuație permite calculul compoziției aliajului ce se va depune la un anumit potențial.

Fracția molară a nichelului în aliajul depus va fi:

$$X_{Ni} = \frac{i_{Ni}}{i_{Ni} + i_{Fe}}.$$

În tabelul 1 sînt date comparativ compoziţiile calculate şi cele determinate experimental printr-o metodă culometrică [4]. Valorile parametrilor cinetici α şi i_0 au fost extrase dintr-o lucrare anterioară [2].

Tabelul 1

e V	i_{Ni} A	i_{Fe} A	X_{Ni} calc.	X_{Ni} exper.
0,65	$2{,}98.10^{-6}$	4.10^{-6}	0,43	0,40
0,70	$8{,}1.10^{-6}$	$9{,}6.10^{-5}$	0,45	0,45
0,75	$2{,}1.10^{-5}$	$2{,}3.10^{-5}$	0,48	0,47
0,80	$5{,}53.10^{-5}$	$4{,}16.10^{-5}$	0,57	0,55
0,85	$1{,}47.10^{-4}$	$1{,}33.10^{-4}$	0,52	0,50
0,90	$3{,}62.10^{-4}$	$3{,}2.10^{-4}$	0,53	0,45
0,95	$0{,}99.10^{-3}$	$0{,}80.10^{-3}$	0,54	0,40
1,00	$2{,}67.10^{-3}$	$1{,}8.10^{-3}$	0,57	0,30
1,05				
1,10	$1{,}89.10^{-2}$	$1{,}09.10^{-2}$	0,62	

3. Concluzii

S-a stabilit faptul că formarea catodică a aliajelor fero-nichel are loc după un mecanism de reacţii paralele şi independente. Ecuaţia cinetică dedusă în acest mod se verifică pe domeniul de potenţial în care se situează practica galvanică şi poate, deci, prevedea compoziţia aliajului ce se va depune la un anumit potenţial.

Primită la 17 decembrie 1975

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de chimie fizică

BIBLIOGRAFIE

1. * * *The Enciclopedia of Electrochemistry.* New York, 1964, 684.
2. Ciureanu N., Vasiliu R., Bul. Inst. polit. Iaşi, XXI (XXV), *1—2*, s. II, 33 (1975).
3. Reeve I. C., Coll. of Czech. Chem. Commun., **36**, 757 (1971).
4. Ciureanu N., Rev. de Chimie, **26**, *12*, 1047 (1975).

CINÉTIQUE DE L'ÉLECTRODÉPOSITION DES ALLIAGES FERRO-NICKEL

(Résumé)

On a trouvé, dans l'étude de l'électrodéposition des alliages ferro-nickel, un mécanisme de réactions parallèles et indépendantes.

L'équation cinétique déduite est vérifiée par les données expérimentalles et, par conséquent, elle peut être utilisée à prévoir la composition des aliages.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 3—4, 1976
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 66.028 : 669.24

POSSIBILITIES OF USING ZV SPEKOL APPARATUS AND ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER FOR RAPID DOSING OF NICKEL

BY

OVIDIU ROMAN and ŞT. IVĂŞCAN

1. Introduction

One of the methods commonly applied în nickel dosing uses the T s c h u g a e f f reagent (dimethylglyoxime) as a soluble tetravalent nickel complex forming in alkali medium in the presence of oxidizing reagents (ammonium persulfate, bromine, iodine, etc.), the dosing being based on the solution red colour. The sensitivity of the method is 1 : 700 000. The solution colour is unstable [1], [2].

By applying the above mentioned technique nickel may be easily dosed by means of the up-to-date equipment, such as ZV SPEKOL Spectral Colourimeter and Atomic absorption Spectrophotometer. For drawing the spectra by means of the point-by-point method the Spekol Spectral Colourimeter, the ZV Spekol Amplifier and the EK 5 Extinction Device have been used.

To compare the photocolourimetric technique the atomic absorption procedure was applied for nickel dosing by using UNICAM SP 90 A SERIES 2 ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER. Sensitivity : μg Ni/ml = 0.08. Detection limit : μg Ni/ml = 0.02.

With both methods a nickel salt of high purity was used for drawing the calibration curves (Niccolom chloratum oxydulatum (— Co), p. s. s.).

2. Experimental Data

2.1. The Spectra of the Nickel-Dimethylglyoxime Solutions

A cell was used with $b = 0.999$ cm. The experimental results are shown in Figs. 1 and 2.

The analysis of the experimental data evidences an absorption maximum in spectra at 470 nm to which a molar extinction coefficient of 14 700 l . mol^{-1} . cm^{-1} corresponds, in good agreement with literature data [3]...[7].

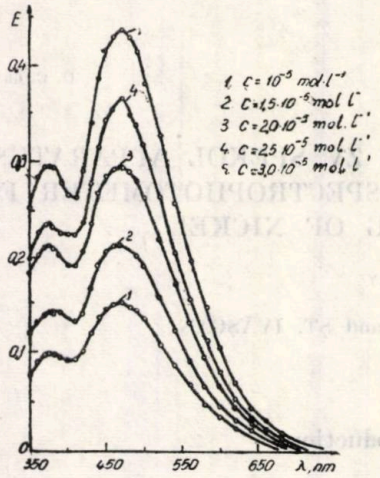


Fig. 1. — Spectra of nickel-dimethylglyoxime solutions.

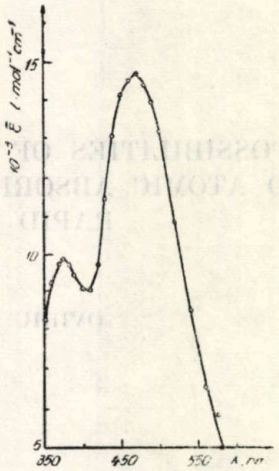


Fig. 2 — Spectrum of the nickel-dimethylglyoxime solution.

2.2. Experimental Determinations by Photocolourimetric Technique

The measurements were made in a cell with $b = 0.999$ cm at the wavelength $\lambda = 470$ nm, for which $\varepsilon = 14\,700$ l.mol^{-1} . cm^{-1}. The experimental results are listed in Table 1.

Table 1

Extinction (Optical Density) as a Function of Concentration

c µg Ni/ml	E	c µg Ni/ml	E	c µg Ni/ml	E
0.100	0.025	0.600	0.147	1.100	0.263
0.200	0.051	0.700	0.170	1.200	0.289
0.300	0.078	0.800	0.198	1.300	0.314
0.400	0.101	0.900	0.217	1.400	0.340
0.500	0.120	1.000	0.239	1.500	0.358

2.3. Experimental Determinations by Atomic Absorption Technique

The experiments have been carried out at a wavelength of 232 nm. Flame type Air/Acetylene. Flow rate Air 5 l/min. Acetylene 1 cm^3/min. The obtained results are listed in Table 2.

2.4. Mathematical Interpretation of the Experimental Data

The functional dependence of the variables „extinction" $E(y)$ and „atomic absorption" $A(y^0)$ on the „concentration" variable $C(x)$ was studied experimentally by means of a series of measurements on the y and y^0 variables for different values of the x variable. The results are shown in Tables 1 and 2.

Table 2

Atomic Absorption as a Function of Concentration

c μg Ni/ml	A	c μg Ni/ml	A	c μg Ni/ml	A
0.100	0.030	0.600	0.183	1.100	0.328
0.200	0.062	0.700	0.210	1.200	0.361
0.300	0.069	0.800	0.242	1.300	0.394
0.400	0.120	0.900	0.270	1.400	0.429
0.500	0.150	1.000	0.295	1.500	0.458

The question arises to find the appropriate analytical representation of the required functional dependence, that is to choose the best relationship describing the experimental result [8]...[11].

The following liniar relationship is assumed :

$$y = a + bx. \tag{1}$$

The a and b parameters are unknown so that their estimators are to be calculated on the basis of experimental data.

The least squares method allows the unbiassed and consistent estimators of the parameters a and b by means of the relations :

$$b = \frac{m \sum_i x_i y_i - \sum_i x_i \sum_i y_i}{m \sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2}, \tag{2}$$

$$a = \frac{\sum_i y_i - b \sum_i x_i}{m} = \frac{\sum_i x_i^2 \sum_i y_i - \sum_i x_i \sum_i x_i y_i}{m \sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2}. \tag{3}$$

The processing of the experimental data for obtaining the a and b parameters is given in Table 3.

The equations derived are of the following form :

$$y = 0.0038 + 0.238\, x, \tag{4}$$

$$y^0 = -0.0017 + 0.304\, x. \tag{5}$$

The variance is calculated with the relation :

$$s = \sqrt{\frac{(y_i - y_{i\,\text{calc.}})^2}{m - 2}}. \tag{6}$$

The calculation of the variance band limits (dispersion band) using the photocolourimetric and the atomic absorption methods is shown in tables 3 and 4.

Table 3

Calculation of the Variance Band Limits Using the Photocolourimetric Method

No.	x_i	y_i	$y_{calc.}$	$\delta = y - y_{calc.}$	$10^6\delta^2$	$y_{calc.} - ts$	$y_{calc.} + ts$
1	0.100	0.025	0.028	0.003	9	0.023	0.033
2	0.200	0.051	0.051	—	—	0.046	0.056
3	0.300	0.078	0.075	0.003	9	0.070	0.080
4	0.400	0.101	0.099	0.002	4	0.094	0.104
5	0.500	0.120	0.123	0.003	9	0.118	0.128
6	0.600	0.147	0.147	—	—	0.142	0.152
7	0.700	0.170	0.170	—	—	0.165	0.175
8	0.800	0.197	0.194	0.003	9	0.189	0.199
9	0.900	0.217	0.218	0.001	1	0.213	0.223
10	1.000	0.239	0.242	0.003	9	0.237	0.247
11	1.100	0.263	0.266	0.003	9	0.261	0.271
12	1.200	0.289	0.290	0.001	1	0.283	0.293
13	1.300	0.314	0.313	0.001	1	0.308	0.318
14	1.400	0.340	0.337	0.003	9	0.332	0.342
15	1.500	0.358	0.361	0.003	9	0.356	0.366

Table 4

Calculation of the Variance Band Limits Using the Atomic Absorption Method

No.	x_i	y_i^0	$y_{calc.}^0$	$\delta = y^0 - y_{calc.}^0$	$10^6\delta^2$	$y_{calc.}^0 - ts$	$y_{calc.}^0 + ts$
1	0.100	0.030	0.029	0.001	1	0.022	0.036
2	0.200	0.062	0.059	0.003	9	0.052	0.066
3	0.300	0.091	0.089	0.002	4	0.082	0.096
4	0.400	0.120	0.120	—	—	0.113	0.127
5	0.500	0.150	0.150	—	—	0.143	0.157
6	0.600	0.183	0.181	0.002	4	0.174	0.188
7	0.700	0.210	0.211	0.001	1	0.204	0.218
8	0.800	0.242	0.241	0.001	1	0.234	0.248
9	0.900	0.270	0.272	0.002	4	0.265	0.279
10	1.000	0.295	0.302	0.007	49	0.295	0.309
11	1.100	0.328	0.333	0.005	25	0.326	0.340
12	1.200	0.361	0.363	0.002	4	0.356	0.370
13	1.300	0.394	0.393	0.001	1	0.386	0.400
14	1.400	0.429	0.424	0.005	25	0.417	0.431
15	1.500	0.458	0.454	0.004	16	0.447	0.461

By means of the relation (6) the variance value $s = 2.46 \times 10^{-3}$ is obtained. The value of the t variable is taken from the table [8] for $f = m - 2$ degrees of freedom and a probability $P = 95\%$.

It can be seen from Table 3 that all the points lie within the variance band

$$(7) \qquad s_b^2 = \frac{ms^2}{m \sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2}, \qquad (8) \qquad s_a^2 = \frac{s_b^2}{m} \sum x_i^2 .$$

Using the relations (7) and (8) the following values are obtained:

$$s_b = 1.47 \times 10^{-3} \text{ and } b = t_{(P,f)}\, s_b = 2.13 \times 1.47 \times 10^{-3} = 0.003,$$

$$s_a = 1.34 \times 10^{-3} \text{ and } a = 2.13 \times 1.34 \times 10^{-3} = 0.0028.$$

The parameters a and b for an admitted probability of 95% have the values:

$$a = 0.0038 \pm 0.0028, \qquad b = 0.238 \pm 0.003.$$

By means of the relation (6) the variance value $s = 3.33 \times 10^{-3}$ is obtained. For $t_{95\%,\, f=13} = 2.13$, $ts = 2.13 \times 3.33 \times 10^{-3} = 0.007$ is obtained.

It can be seen from Table 4 that all points are located within the variance band. By using the relations (7) and (8) the following values are obtained:

$$s_b = 1.99 \times 10^{-3} \text{ and } b = 2.13 \times 1.99 \times 10^{-3} = 0.0040,$$

$$s_a = 1.80 \times 10^{-3} \text{ and } a = 2.13 \times 1.80 \times 10^{-3} = 0.0038.$$

The parameters a and b, for an admitted probability of 95%, have the values:

$$a = -0.0017 \pm 0.0038, \qquad b = 0.304 \pm 0.004.$$

The calibration curves for nickel determination are shown in Figs. 3 and 4.

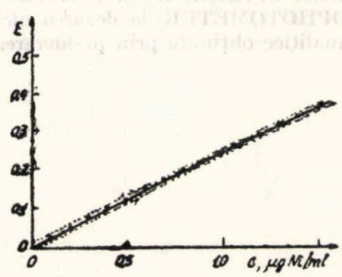


Fig. 3. — Calibration curve using the photocolourimetrical method.

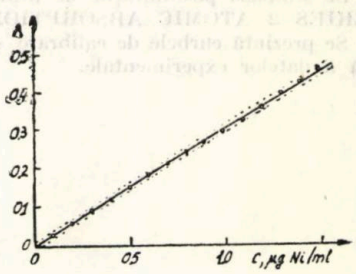


Fig. 4. — Calibration curve using the atomic absorption method.

4. Conclusions

By applying the method of nickel dosing with dimethylglyoxime as a soluble complex of tetravalent nickel forming in alkali medium in the presence of oxidizing agents, the value of molar extinction coefficient is found, $\varepsilon = 14\,700$ l.mol^{-1} . cm^{-1}.

The photocolourimetrical method ($ts = 0.005$) is more accurate than the atomic absorption one ($ts = 0.007$). The experimental data for drawing the calibration curve are reproducible.

The atomic absorption method is useful for series of analyses since it is more rapid having also a good accuracy (sensitivity μg Ni/ml = 0.08) and facility in manipulating the apparatus.

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Physical Chemistry
and
Department of Inorganic Chemical Technology

REFERENCES

1. Tschugaeff, Berichte, **38**, 2 520 (1905).
2. Ovenston, Parker, Anal. Chim. Acta, **4**, 142 (1950).
3. Hooveman M., Anal. Chim. Acta, **3**, 635 (1949).
4. Booth E., Strickland J. D. V., J. Am. Chem. Soc., **75**, 3 017 (1953).
5. Claassen A., Bastings L., Rev. trav. Chim., **73**, 783 (1954).
6. Cooper M. D., Anal. Chem., **23**, 875 (1951).
7. Doerffel K., *Statistik in der analytischen Chemie.* Leipzig, 1966.
8. Rumșiski L. Z., *Prelucrarea matematică a datelor experimentale. Indrumar*, (transl. from Russian). Ed. Tehn., Buc., 1974, 65.
9. Liteanu C., Gocan S., Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **14**, *1*, 29 (1969).
10. Liteanu C., Gocan S., Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., **14**, *2*, 103 (1969).

POSIBILITĂȚI DE UTILIZARE A APARATELOR SPEKOL ZV ȘI ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER LA DOZAREA RAPIDĂ A NICHELULUI

(Rezumat)

Se studiază posibilitățile de utilizare a aparatelor SPEKOL ZV și UNICAM S P 90 A SERIES 2 ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETER la dozarea nichelului.

Se prezintă curbele de calibrare și ecuațiile analitice obținute prin prelucrarea matematică a datelor experimentale.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 3—4, 1976
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D.C. 66.063.612 : 541.18.05

INTERACTION OF SOME NON-IONIC SURFACTANTS ON OIL-IN-WATER EMULSION

BY

M. K. SHARMA, S. C. AGARWAL and S. N. SRIVASTAVA

1. Introduction

The practical utility of non-ionic surfactants in technological-field as well as experimental studies is well known because of their surface activity. Of late much attention is ebing paid to probe into more and more complicated structural aspects of these surfactants and their molecular orientation on the surfaces and on the absorbabilities of these complex molecules on the surfaces.

The non-ionic surfactants can be classified into series of compounds which consist of mainly of ester- linkage, ether-linkage and amide-linkage and having essentially a non-ionic character. Since charge — charge interaction between surface and agent does not seen possible, therefore, different behaviour would be expected.

From the review of the literature it is obvious that a number of aspects of non-ionic surfactants have been investigated qualitatively. These non-ionic surfactants have also been used as stabilizers in emulsion polymerisation, specially in lattices for water based emulsion. Paints [1], Black [2], in his manuscript on surface active agents has given a good account of the work carried out by a number of authors on non-ionic surface active agents. Investigation on detergency as a function of molecular weight for the dodecyl alcohol—6.88 ETD and dodecyl alcohol — 9.90 ETD condensates were carried out by Karubinos and Quinn [3]. Physico-chemical, technological and biological properties of polyethenoxy surface active substances have been mentioned comprehensively by Schönfeldt [4]. Chick [5] carried out the surface tension and surface potential studies of surface films of non-ionic surfactants viz., Polyoxyethylene tridecanols, *n*-dodecanols, *n*-octadecanols, nonyl phenols and *t*-octyl phenols, as a function of ethylene oxide chain lenght. Solubilization of non-ionic surfactants in aqueous cationic surfactant solution was studied by Saito a. o. [6]. Becher [7] has made an extensive study of non-ionic surfactants in series of papers, concerning the effect of electrolytic changes in interfacial tensions, the effect of solvent on the micellar properties in aqueous solution of series of polyoxyethylene derivatives of lauryl, tridecyl alcohols and nonyl phenols. Korkill a. o. [8], however, synthesised polyoxyethyle glycol monoalkyl ethers and determined the heat of micelle formation calorimetrically. These results have been combined with free energy data obtained from CMC measurements to give the standard entropies of the micellization processes.

From the survey of the literature, it is concluded that the data on the effect of non-ionic surfactants on the antibiotics stabilized emulsions are rather sparse. Therefore, under the present investigation oil/water emulsion stabilized by chloramphenicol has been chosen for study because of their biological and physiological importance in various systems.

2. Experimental

Chloramphenicol was used as emulgent for xylene/water dispersion. The emulsions (emulsifier Conc. 0.1%, phase volume 0.02) were prepared by dispersing and homogenizing the two phases which resulted particle size of about 1 μ diameter.

The electrophoretic measurements were carried out using microelectrophoretic apparatus. The flat microelectrophoretic cell (Northrop and Kunitz [9]) was fitted in a specially designed apparatus. An equiconducting solution of KCl was filled in electrode chambers to avoid diffusion. The individual globular were timed for three or four divisions of graticule fitted to the eyepiece of the microscope under a constant electric field, which was obtained by applying a constant voltage between the two electrodes (Ag and AgCl). The potential difference between the two ends of the cell was directly measured by measuring the voltage across the two

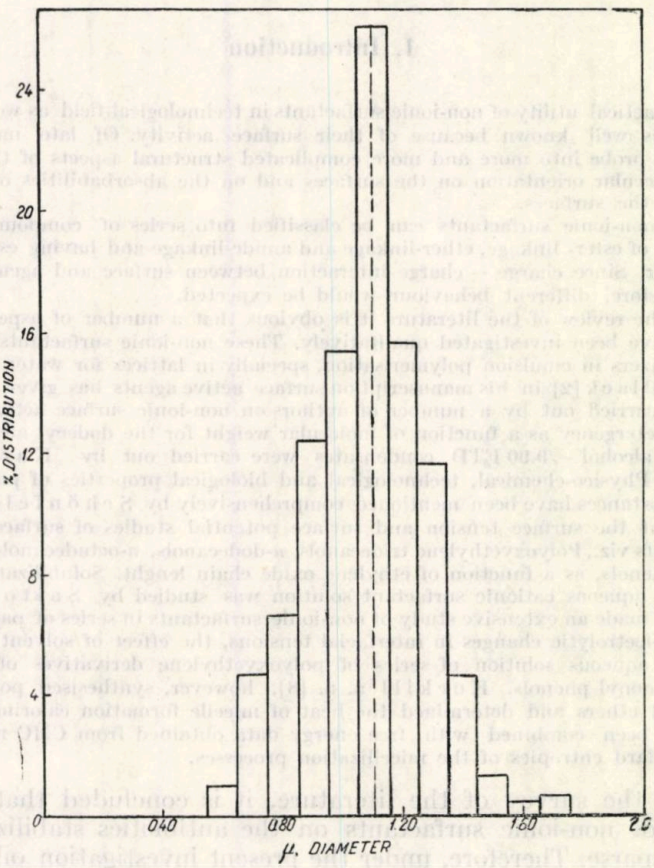


Fig. 1. — Particle size distribution of Chloramphenicol stabilized emulsion ; mean diameter 1.10 μ.

electrodes fused at the ends of the cell by vacuum tube voltmeter. The zeta-potential was calculated by the H e l m h o l t z [10] equation as modified by S m o l u c h o w s k i [11]:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{D} U,$$

which is applicable to spherical particles and to the system having $k_a > > 100$ and surface conductance effect negligible [12]. The η and D are the viscosity and dielectric constans (at 25°C) of the system which were supposed to be equivalent to the bulk phase (i. e. of water) and taken from the International Critical tables [13].

The particle concentrations as well as flocculation of the emulsion was followed on a German double N e u b a u e r model haemocytometer and the count were taken 75 squares of the graticules fitted in the eyepiece (each square corresponds to a volume of 6.40×10^{-7} ml) with the help of tally counter (Erma, Tokyo, Japan) under an olympus microscope (15×100 time magnification). A duplicate counting was always carried out with another sample and the average was taken.

The size of the emulsion globules has been determined from the size frequency analysis of a microphotograph ($\times$ 2 400 magnification) and the diameter was found to be 1.10 μ (Fig. 1).

3. Materials

The non-ionic surfactants used were alkyl aryl polyether alcohols or alkyl phenyl ethers of polyethylene glycol of the general formulaae $C_8H_{17}(CH_2CH_2O)_n$ OH which referred to as OPE_{7-8}, OPE_{9-10}, OPE_{12-13} and of the formula $C_9H_{19}C_6H_5(CH_2CH_2O)_{9-10}OH$, hereafter referred to as NPE_{9-10}. The chloramphenicol was obtained from Parke Davis Ltd., Bombay.

4. Results

4.1. Effect of Non-Ionic Surfactants on Zeta Potential

The electrophoretic mobilities were determined in presence of different amounts of OPE_{7-8}, OPE_{9-10}, OPE_{12-13} and NPE_{9-10}. The electrophoretic potentials were calculated with S m o l u c h o w s k i's equation and were plotted against logarithm molar concentration of surfactants in Fig. 2 and the relevant data are presented in Table 1.

From Fig. 2 it is obvious that the zeta potential gradually increases with increasing concentrations of surfactants to certain value after which it decreases with further increase of surfactants. These maxima occurs at 1.0×10^{-6} M for all the surfactants. The decrease in zeta potential was very slow between the concentration range 5.0×10^{-5} M to 5.0×10^{-4} M and curves become parallel to concentration axis and further addition of more amount of surfactants the zeta potential again decreases continuously.

Table 1

Surfactants concentration	Zeta potential			
	OPE_{12-13}	NPE_{9-10}	OPE_{9-10}	OPE_{7-8}
1.0×10^{-8} M	— 45.52	— 45.85	— 47.30	— 50.13
5.0×10^{-8} M	— 48.03	— 49.08	— 52.65	— 54.67
1.0×10^{-7} M	— 47.09	— 48.60	— 48.95	— 53.78
5.0×10^{-7} M	— 36.61	— 42.93	— 47.79	— 51.35
5.0×10^{-6} M	— 27.54	— 33.37	— 41.63	— 93.09
1.0×10^{-5} M	— 26.89	— 32.88	— 40.98	— 42.93
5.0×10^{-5} M	— 26.40	—	—	— 42.12
1.0×10^{-4} M	— 23.97	— 27.81	— 34.42	— 38.88
5.0×10^{-4} M	—	— 19.32	— 24.63	—
1.0×10^{-3} M	—	—	—	— 21.70

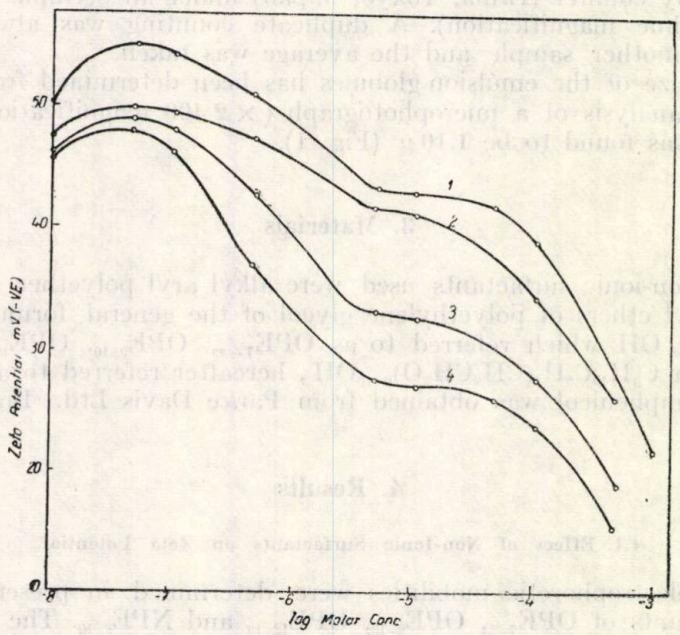


Fig. 2. — Zeta potentials of Chloramphenicol stabilized system as a function of log molar concentration, with different non-ionic surfactants: *1*—OPE_{7-8}, *2*—OPE_{9-10}, *3*—NPE_{9-10}, *4*—OPE_{12-13}.

4.2. Effect of Non-Ionic Surfactants on Coalescence Rate Constant

The flocculation and coalescence studies were also be carried out in presence of different amount of OPE_{7-8}, OPE_{9-10}, OPE_{12-13} and NPE_{9-10}. The variation follows the same trend with all the surfactants. It is observed from the flocculation curve (Fig. 3 for OPE_{12-13}) that the rate of floc-

Table 2

Surfactants	$K_1 \times 10^{13}$ $cm^3\ sec^{-1}$	$K_2 \times 10^5$ sec^{-1}
OPE_{12-13}		
1.0×10^{-8} M	0.66	1.12
1.0×10^{-7} M	0.78	1.32
1.0×10^{-6} M	0.84	1.45
1.0×10^{-5} M	0.88	1.51
1.0×10^{-4} M	0.96	1.60
NPE_{9-10}		
1.0×10^{-8} M	0.56	1.09
1.0×10^{-7} M	0.70	1.30
1.0×10^{-6} M	0.76	1.42
1.0×10^{-5} M	0.82	1.57
1.0×10^{-4} M	1.08	1.72
OPE_{9-10}		
1.0×10^{-8} M	0.62	1.06
1.0×10^{-7} M	0.68	1.18
1.0×10^{-6} M	0.82	1.27
1.0×10^{-5} M	0.91	1.38
1.0×10^{-4} M	1.06	1.50
OPE_{7-8}		
1.0×10^{-8} M	0.72	1.20
1.0×10^{-7} M	0.76	1.29
1.0×10^{-6} M	0.80	1.38
1.0×10^{-5} M	0.90	1.51
1.0×10^{-4} M	0.97	1.63

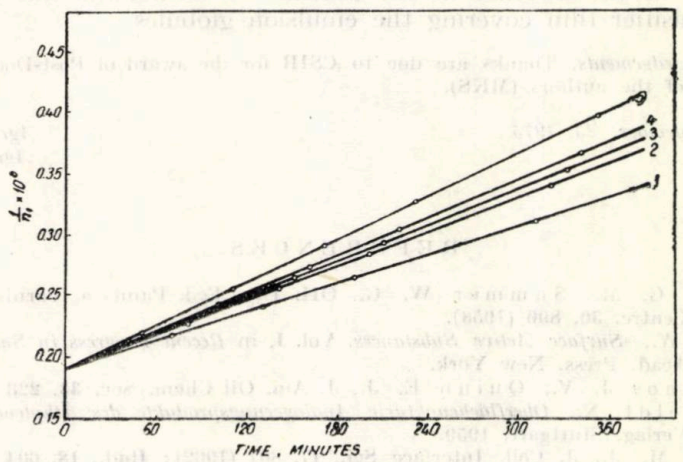


Fig. 3.—Flocculation studies of Chloramphenicol emulsion as a function of OPE_{12-13}; *1* — 1.0×10^{-8} M, OPE_{12-13}, *2* — 1.0×10^{-7} M, OPE_{12-13}, *3* — 1.0×10^{-6} M, OPE_{12-13}, *4*—1.0×10^{-5} M, OPE_{12-13}, *5*—1.0×10^{-4} M OPE_{12-13}.

culation (K_1) increases with the increase in concentration of surfactants. This is further illustrated in Table 2 where the different values of the flocculation rate constants (S m o l u c h o w s k i's constant) K_1 have been cal-

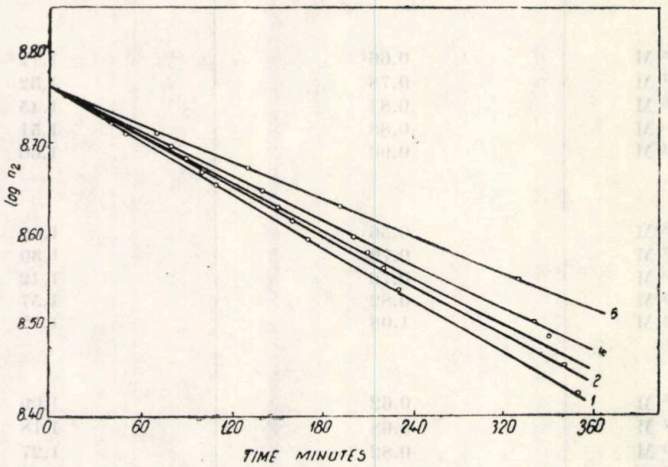


Fig. 4. — Coalescence studies of Chloramphenicol emulsion as a function of OPE_{12-13}: *1*—1.0×10^{-8} M, OPE_{12-13}, *2*—1.0×10^{-7} M, OPE_{12-13}, *3*—1.0×10^{-6} M, OPE_{12-13}, *4*—1.0×10^{-5} M, OPE_{12-13}, *5*—1.0×10^{-4} M, OPE_{12-13}.

culated and found in the range (10^{-13}) as earlier workers [14], [16]. The rate of coalescence (K_2) was also found to increase in the addition of the surfactants (Fig. 4 for OPE_{12-13}). It is seen that the rates of coalescence increases with the increase in the amount of surfactants due to removal of the emulsifier film covering the emulsion globules.

Acknowledgements. Thanks are due to CSIR for the award of Post-Doctoral Fellowship to one of the authors (MKS).

Received, September 23, 1975

Agra College
Agra, India

REFERENCES

1. C r a n t z G. M., S u m m e r W. G., OH. Dig. Fed. Paints a. Varnish Production Centre, **30**, 890 (1958).
2. B l a c k W., *Surface Active Substances.* Vol. I, in *Recent Progress in Surface Science.* Acad. Press, New York.
3. K a r u b i n o s J. V., Q u i n n E. J., J. Am. Oil Chem. Soc. **33**, 223 (1956).
4. S c h ö n f e l d t N., *Oberflächenakturie Analagerungsprodukte des Äthylenoxydis.* Wiss. Verlag, Stuttgart, 1959.
5. S c h i c k M. J., J. Coll. Interface Sci., **17**, 801 (1962); Ibid., **18**, 604 (1963).
6. S a i t o S., Kolloid-Z., *158*, 120 (1958); J. Soc. Japan Oil Chemists, **12**, 133 (1963).
7. B e e h e r P., J. Coll. Sci, **17**, 325 (1962); Ibid., **18**, 665 (1963); Ibid., **18**, 378 (1963).
8. K o r k i l l J. M., C r o o d m a n J. F., Trans. Faraday Soc., **57**, 1 627 (1961); Ibid. **60**, 1964 (1962).

9. Northrop J. H., Kunitz M. O., J. Gen. Physiol., 7, 929 (1925).
10. Helmholtz W., Wied. Ann. Phys., 7, 337 (1879).
11. Smoluchowski M., *Graetz Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus*. Vol. II, 1914, 336; Bull. Acad. Sci. Cracovie, 182 (1903).
12. Henry D. C., Proc. Roy. Soc., A **133**, 108 (1933); Trans. Faraday Soc., **44**, 1 021 (1948).
13. * * * *International Critical Tables*. Vol. IV, 435, 1929.
14. Prakash C., Srivastava S. N., Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1 756 (1967).
15. Srivastava S. N., Ind. J. Chem., **3**, 376 (1965).
16. Sharma M. K., Srivastava S. N., Agra University J. Research (Sci.), **23**, Pt. I, 35—42 (1974).

INTERACŢIUNEA CÎTORVA EMULGĂTORI NEIONICI ÎN EMULSIA DE ULEI ÎN APĂ

(Rezumat)

S-a stabilit efectul emulgătorilor neionici asupra stabilităţii emulsiei în care s-a folosit drept emulgător cloramfenicol. S-au măsurat mobilităţile electroforetice ale acestuia şi s-au calculat potenţialele zeta. Potenţialul zeta a fost micşorat sensibil fără a se constata nici o inversare de sarcină în prezenţa emulgătorilor neionici.

Dimensiunile picăturilor emulsiei xilen — apă au fost determinate prin analiza frecvenţei dimensiunilor şi s-a stabilit că diametrul este de ordinul 1,10 μ. Studiul cinetic al coagulării a fost întreprins pe cale hemocitometrică, permiţînd determinarea constantei vitezei de floculare K_1 (constanta lui Smoluchowski) precum şi a constantei vitezei la coalescenţă, K_2. S-a constatat că atît viteza de floculare cît şi cea de coalescenţă cresc odată cu concentraţia acestor emulgători.

Reproductibilitatea valorilor potenţialului zeta precum şi a datelor referitoare la coagulare şi la dimensiunile picăturilor a fost de 5%.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 3—4, 1976
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C. Z. 545.22 : 667.212

COMPORTAREA POLAROGRAFICĂ A COLORANTULUI ERIOCROM VIOLET B (C. I. 15 670) ÎN AMESTEC APĂ — ETANOL (II)*)

DE

CORNELIA IOAN

1. Introducere

Pentru caracterizarea comportării polarografice a colorantului Eriocrom violet *B* (C. I. 15 670) în amestec apă — etanol, în prezenta lucrare se studiază mecanismul de reducere pe picătura de Hg şi din analiza logaritmică a curbelor polarografice s-a pus în evidenţă asocierea colorantului în soluţie. Pe această bază s-a putut explica variaţia potenţialului $E_{1/2}$ cu concentraţia colorantului, prezentată în prima parte a acestei lucrări [6].

2. Rezultate experimentale

Toate experienţele s-au efectuat în condiţiile stabilite în prima parte a acestei lucrări [6].

2.1. Mecanismul de reducere

Reducerea pe picătura de Hg a colorantului, folosind apa ca solvent, a fost studiată de T. M. Florence şi G. H. Aylward [4], [5]. S-a arătat că prin reducere rezultă un hidrazo-derivat nestabil care disproporţionează în timpul vieţii picăturii. În acest caz la electrodul picător de Hg au loc reacţiile

$$R{-}N{=}N{-}R' + 2e + 2H^+ \rightarrow R{-}NH{-}NH{-}R',$$
$$2R{-}NH{-}NH{-}R' \rightarrow R{-}N{=}N{-}R' + R{-}NH_2 + H_2N{-}R'.$$

Pentru că se reface astfel o moleculă de colorant care se reduce în continuare, se obţin curbe a căror înălţime corespunde la un consum de patru electroni pentru o moleculă deşi în procesul electrodic ce are loc participă numai doi electroni.

---

*) Prezentată la a VI-a Conferinţă naţională tehnico-ştiinţifică de industrie uşoară, Iaşi, iulie 1975.

În cele ce urmează, pentru a stabili mecanismul de reducere al colorantului pe picătura de mercur, folosind ca solvent amestecul apă — alcool, s-a determinat numărul de electroni participanţi la procesul electrodic prin culometrie polarografică, după indicaţiile lui A. G. Stromberg şi T. M. Markaceva [9]. S-a folosit, în acest scop, o microcelulă cu catod picător de Hg şi anod intern de Hg. Pentru calcularea numărului de electroni s-a folosit relaţia

$$\lg \frac{i_0}{i} = \frac{1}{k} t ,$$

dedusă din legile lui Faraday şi ecuaţia lui Ilkovic, unde i_0 este curentul limită, [μA], la timpul $t = 0$, i este curentul limită, [μA], după timpul de electroliză t, [sec] şi k — o constantă dată de relaţia

$$\frac{1}{k} = \frac{i_0}{2{,}3\, v C_0 n F} ,$$

cu v — volumul soluţiei analizate, [cm^3], C_0 — concentraţia colorantului, [mmoli], la timpul $t = 0$, $F = 96\,500$ C şi n — numărul de electroni participanţi în procesul electrodic.

Reprezentînd grafic curba $\lg (i_0/i)$ în funcţie de t se obţine o dreaptă cu coeficientul unghiular $1/k$. Cu ajutorul valorii $1/k$, stabilită grafic, s-a calculat n.

În microcelulă s-au folosit 0,5 cm^3 soluţie şi caracteristicile capilarei au fost $m = 2{,}36$ mg/sec şi $t = 2{,}84$ sec. După înregistrarea curbei polarografice la timpul $t = 0$ s-a efectuat electroliza la potenţial constant, la 0,6 V. Din 15 în 15 min s-au înregistrat curbele polarografice, după prealabila barbotare de azot. Curbele polarografice au fost ridicate de fiecare dată în întregime (cu viteza 16 min/2 000 mV) deoarece pragul inferior se ridică la creşterea timpului de electroliză, introducîndu-se astfel unele erori.

Tabelul 1

Nr. crt.	Conc. colorant M	$1/k$	n
1	$8{,}28.10^{-5}$	25.10^{-6}	3,29
2	$9{,}71.10^{-5}$	$23{,}3.10^{-6}$	3,56
3	$24{,}28.10^{-5}$	$23{,}2.10^{-6}$	3,3
4	$41{,}40.10^{-3}$	22.10^{-6}	3,3
			media 3,35

Rezultatele obţinute în aceste încercări, folosind soluţii cu concentraţii diferite de colorant, sînt prezentate în tabelul 1. Deoarece s-a obţinut $n > 2$ se pune în evidenţă, în primul rînd, că şi în acest caz reducerea pe picătura de mercur are loc cu formarea unui hidrazo-derivat nestabil care disproporţionează. Dar deoarece s-a dovedit prezenţa unui curent deter-

minat de viteza de difuzie rezultă că disproporționarea se produce total în timpul vieții picăturii și în acest caz trebuia să rezulte $n = 4$. Valoarea mai mică găsită pentru n provine din erorile experimentale rezultate din ridicarea palierului inferior al curbei în timpul analizei microculometrice.

Pentru a verifica acest mecanism de reducere s-a determinat constanta lui Ilkovic și constanta curentului de difuzie în soluții de colorant ($8{,}28 \cdot 10^{-5}$ M și respectiv $16{,}56 \cdot 10^{-5}$ M) și amestec tampon, folosind ca solvent apa (I, D) și apa—alcool (I', D'). Calculul s-a efectuat pentru $n=4$. În același timp s-a determinat, cu un vîscozimetru Ostwald și raportul vîscozităților soluțiilor folosite, cu solvent apa (η) și apă — alcool (η'). Rezultatele obținute precum și raportul curenților de difuzie și al constantelor curentului de difuzie sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Nr. crt.	Solvent	I	D	$i_d/i_{d'}$	D/D'	η'/η	$\sqrt{\eta'}/\sqrt{\eta}$
1	apă	4,797	$0{,}389.10^{-5}$	—	—	—	—
2	apă — alcool	2,894	$0{,}157.10^{-5}$	—	—	—	—
—	—	—	—	1,57	2,477	2,52	1,58

Valorile prezentate dovedesc că se verifică relațiile deduse din legea Stokes-Einstein:

$$\frac{D}{D'} = \frac{\eta'}{\eta} \quad \text{și} \quad \frac{i_d}{i_{d'}} = \sqrt{\frac{\eta'}{\eta}}.$$

Rezultă că în cazul folosirii ca solvent a amestecului apă — alcool are loc același proces electrodic ca și în cazul folosirii apei și deci pentru o moleculă de colorant, $n = 4$. Acest aspect pune în evidență disproporționarea hidrazo-derivaților formați prin reducerea grupelor azo pe picătura de mercur dacă ridicarea curbei polarografice se va dovedi că are loc prin procese electrodice în care $n = 2$.

Din datele rezultate prin culometrie polarografică s-a calculat constanta vitezei de reducere (k) pe picătura de mercur folosind ecuația cinetică a reacției de ordinul I din care rezultă

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{i_0}{i}.$$

Obținînd pentru diferite valori ale lui t valori constante pentru k, cu media $3{,}02.10^{-3}\ \text{min}^{-1}$, se deduce că reacția de reducere este de ordinul I.

2.2. Analiza logaritmică a curbei polarografice și asocierea colorantului

La reducerea catodică reversibilă pe picătura de mercur ecuația curbei polarografice este de forma :

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i},$$

de unde se deduce expresia

$$\frac{n}{0{,}058} (E_0 - E) = \lg \frac{i}{i_d - i}.$$

Reprezentarea grafică a variației lui E în funcție de $\lg [i/(i_d - i)]$ va conduce la o dreaptă și inversul coeficientului său unghiular va fi $0{,}058/n$, care pentru $n=2$, 3, 4 capătă, respectiv, valorile 0,029 V, 0,0193 V și 0,014 V.

I. M. Kolthoff și J. J. Lingane [7] arată că în oxidarea sau reducerea multor compuși organici pe picătura de mercur sînt frecvente cazurile în care reacția electrodică însăși este reversibilă, dar reacția totală este ireversibilă. În aceste cazuri produșii rezultați din reducere sînt nestabili și se transformă ireversibil. În astfel de cazuri analiza logaritmică a curbei indică un proces reversibil.

Deoarece în cazul colorantului Eriocrom violet B fenomenul rezultă a fi asemănător s-a efectuat analiza logaritmică a curbelor polarografice la diferite concentrații, folosind următoarele viteze de schimbare a potențialului: 16 min/2 000 mV, 60 min/2 000 mV și 120 min/2 000 mV. Rezultatele obținute pentru $0{,}058/n$, prezentate în tabelul 3, indică o comportare deosebită a colorantului.

Tabelul 3

Nr. crt.	Conc. colorant M	$0{,}058/n$ V		$E_{1/2}$ mV	Viteza min/2 000 mV	Sensibilitatea A/div
		dreapta I	dreapta II			
1	$19{,}97.10^{-5}$	0,033	—	348,5	16	4.10^{-8}
2	$24{,}28.10^{-5}$	0,031	—	350	16	4.10^{-8}
3	$39{,}95.10^{-5}$	0,034	—	372	16	4.10^{-8}
4	$48{,}56.10^{-5}$	0,028	—	372	16	6.10^{-8}
5	$4{,}85.10^{-5}$	0,031	—	312,5	60	2.10^{-8}
6	$8{,}28.10^{-5}$	0,032	—	316	60	12.10^{-9}
7	$9{,}71.10^{-5}$	0,033	—	316,5	60	2.10^{-8}
8	$14{,}57.10^{-5}$	0,032	0,022	320	60	2.10^{-8}
9	$19{,}42.10^{-5}$	0,032	0,022	330,5	60	2.10^{-8}
10	$24{,}28.10^{-5}$	0,032	0,022	333,5	60	3.10^{-8}
11	$38{,}85.10^{-5}$	0,033	0,014	357,5	60	6.10^{-8}
12	$41{,}40.10^{-5}$	0,031	0,013	352,5	60	4.10^{-8}
13	$43{,}75.10^{-5}$	0,032	0,015	356	60	6.10^{-8}
14	$48{,}56.10^{-5}$	0,030	0,013	368	60	6.10^{-8}

Dacă s-au ridicat curbe polarografice cu viteza 16, în întreg domeniul de concentrație, a rezultat $n = 2$.

Folosind viteza 60, numai pentru concentraţii mici, sub $9{,}71.10^{-5}$ M, rezultă $n = 2$. La concentraţii mai mari, din analiza logaritmică rezultă două drepte. Prima dreaptă indică $n = 2$, iar a doua, la potenţiale mai negative, indică $n = 3$ (fig. 1). Acest rezultat dovedeşte prezenţa a două procese electrodice.

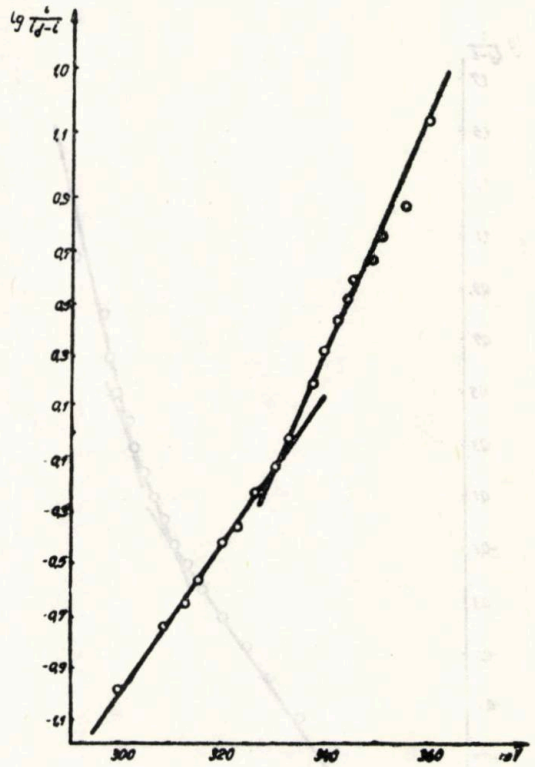


Fig. 1. — Colorant $24{,}28.10^{-5}$ M.

Deoarece înălţimea pragului este direct proporţională cu concentraţia şi nu depinde de viteza cu care este ridicată curba s-a putut stabili că cele două procese electrodice sînt : reducerea unităţilor monomere ale colorantului la potenţiale mai pozitive şi reducerea unităţilor dimerice ale colorantului la potenţiale mai negative.

Dacă viteza de schimbare a potenţialului este ridicată (16 min/2 000 mV) se vor reduce succesiv grupele azo din dimer şi în graficul logaritmic se obţine o singură dreaptă, care furnizează $n = 2$. Dacă viteza de schimbare a potenţialului este mică (60 min/2 000 mV), la potenţiale mai negative are loc şi un proces lent care constă în reducerea printr-un singur proces electrodic a ambelor grupe azo din unitatea dimerului cu un consum de patru electroni. Dacă totodată se reduc şi moleculele de colorant neasociate,

prezente în soluție, va rezulta în medie un consum de trei electroni în procesul electrodic.

La concentrații de colorant și mai mari, cuprinse între $41{,}4.10^{-5}$... ...$48{,}56.10^{-5}$ M, graficul logaritmic indică de asemenea două drepte, care furnizează $n = 2$ și respectiv $n = 4$ (fig. 2). Uneori se conturează intermediar și o dreaptă pentru care $n = 3$, dar aceasta e mai puțin evidentă.

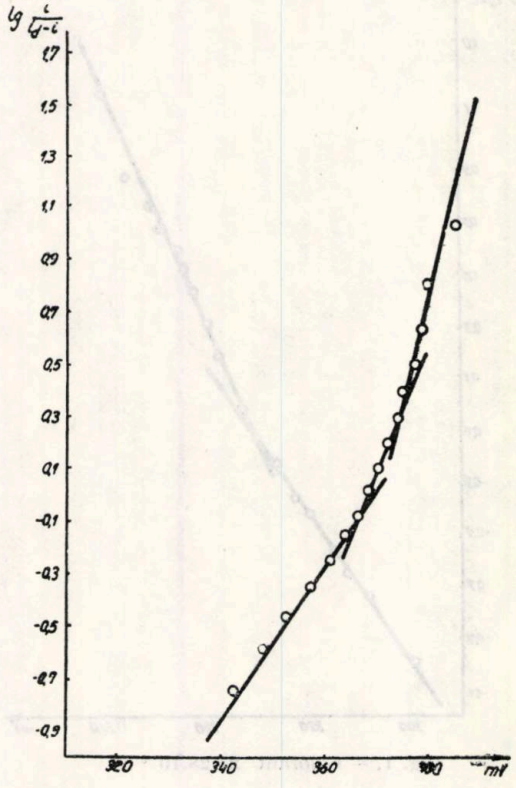


Fig. 2. — Colorant $48{,}56.10^{-5}$ M.

În acest caz scade numărul de molecule neasociate și acestea se reduc, în prima parte a treptei, la potențiale mai pozitive, consumînd doi electroni. La potențiale mai negative se vor reduce numai unitățile dimerice consumînd patru electroni.

Rezultate asemănătoare s-au obținut în cazul cînd viteza de schimbare a potențialului a fost de 120 min/2 000 mV.

Reducerea concomitentă pe picătura de Hg a monomerului și a dimerului colorantului și deplasarea echilibrului de dimerizare la creșterea concentrației sale explică variația potențialului $E_{1/2}$ studiată în prima parte a acestei lucrări [6].

Deoarece analiza logaritmică a curbelor polarografice pune în evidență asocierea colorantului, s-au cercetat din acest punct de vedere soluții de colorant purificat în care solventul a fost apa și amestecul tampon a folosit și ca electrolit indiferent. Pentru a nu se produce precipitarea colorantului a trebuit să se folosească un domeniu mai restrîns de concentrații cu toate că a fost eliminată KCl din soluție. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

Nr. crt.	Conc. colorant M	$0{,}058/n$ V		$E_{1/2}$ mV	Viteza min/2 000 mV	Sensibilitatea A/div
		dreapta I	dreapta II			
1	$4{,}14.10^{-5}$	0,034	—	267,5	16	8.10^{-9}
2	$12{,}42.10^{-5}$	0,034	—	274	16	3.10^{-8}
3	$16{,}56.10^{-5}$	0,031	—	276,3	16	3.10^{-8}
4	$4{,}14.10^{-5}$	0,032	—	253	60	3.10^{-8}
5	$8{,}28.10^{-5}$	0,033	—	253	60	3.10^{-8}
6	$12{,}42.10^{-5}$	0,034	0,021	260	60	3.10^{-8}
7	$16{,}56.10^{-5}$	0,033	0,015	274,5	60	3.10^{-8}

În întreg domeniul de concentrație indicat în tabelul 4 s-a găsit o directă proporționalitate între curentul de difuzie și cantitatea de colorant din soluție.

Valorile găsite pentru $0{,}058/n$ arată că și în acest caz fenomenul este asemănător cu cel ce are loc în amestecul apă — alcool. Deosebirea constă în faptul că la concentrații mai mici de colorant a doua dreaptă indică $n = 4$, rezultînd că în lipsa alcoolului dimerizarea este mai avansată.

Concluziile rezultate din datele prezentate în tabelul 4 sînt în acord cu cercetările lui E. Coates referitoare la asocierea coloranților în soluție [2], [3]. Ținînd cont de acest rezultat s-a calculat, din datele polarografice obținute, constanta de dimerizare (K_D), considerînd echilibrul

$$2M \rightleftarrows D,$$

unde $K_D = [D]/[M]^2$.

În acest caz concentrația formei neasociate a colorantului $[M]$ s-a dedus din graficul logaritmic. Astfel, pentru soluția de concentrație $16{,}5 \times \times 10^{-5}$ M s-a determinat i în punctul în care dreapta își schimbă panta și s-a echivalat aceasta cu un curent de difuzie al formei neasociate. Din compararea acestuia cu valoarea curentului de difuzie prezentat de curba polarografică și ținînd cont de concentrația colorantului aflat în soluție s-a determinat $[M]$. Concentrația dimerului $[D]$ s-a dedus din diferența $16{,}56.10^{-5} - [M]$. Din valorile obținute s-a găsit $\lg K_D = 3{,}83$.

Pentru soluția de concentrație $12{,}42.10^{-5}$ M s-a ținut cont de faptul că după ce dreapta își schimbă panta, în domeniul în care $n = 3$, o treime din colorantul care se reduce se află în formă neasociată. În acest caz a rezultat $\lg K_D = 3{,}63$ iar media acestor valori furnizează $\lg K_D = 3{,}73$.

Constanta de dimerizare s-a calculat și din valoarea constantei curentului de difuzie ($D = 3{,}89 \cdot 10^{-6}$). S-a calculat, în acest caz, masa moleculară aparentă (m) a colorantului folosind relația indicată în literatură [8]:

$$\lg m = -11{,}64 - 2{,}65 \lg D.$$

S-a găsit astfel $m = 426{,}5$ și ținînd cont de masa moleculară a colorantului neasociat și a dimerului (344 și respectiv 688) s-a dedus că aceasta este alcătuită din 0,762 moli de monomer și 0,238 moli de dimer.

Pentru o soluție de concentrație $16{,}56 \cdot 10^{-5}$ M s-a calculat conținutul în „moli aparenți" (cu $m = 426{,}5$) și apoi s-au stabilit valorile lui $[M]$ și $[D]$. Din aceste valori s-a obținut $\lg K_D = 3{,}487$.

În literatură [2] se indică pentru $\lg K_D$ valoarea 3,2...3,4, dedusă din constanta curentului de difuzie la pH = 3 și în soluție de KCl 0,02 m, în acord cu rezultatele analizei spectrale.

Comparînd această valoare cu cea calculată rezultă că interpretarea asocierii colorantului din datele analizei logaritmice a curbelor polarografice exprimă o realitate.

Pe această bază s-a efectuat calculul pentru a afla $\lg K_D$ în cazul folosirii ca solvent a amestecului apă — alcool. Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 6; din acestea a rezultat valoarea medie $\lg K_D = 3{,}26$.

Tabelul 6

Nr. crt.	Conc. colorant M	$\lg K_D$
1	$24{,}28 \cdot 10^{-5}$	3,201
2	$38{,}85 \cdot 10^{-5}$	3,25
3	$41{,}4 \cdot 10^{-5}$	3,27
4	$43{,}71 \cdot 10^{-5}$	3,34
5	$48{,}56 \cdot 10^{-5}$	3,22
		media 3,26

Deoarece procesul asocierii coloranților în soluție este influențat de prezența electroliților și a alcoolului, s-a cercetat influența acestora asupra aspectului graficului logaritmic.

Influența KCl a fost cercetată în cazul folosirii ca solvent a amestecului apă — alcool și rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 7. Pentru înregistrarea curbelor s-a folosit viteza de 60 min/2 000 mV.

Este evident că KCl, în limitele concentrației folosite, nu influențează aspectul graficului, în toate cazurile păstrîndu-se aceeași pantă a dreptelor din grafic. Se constată numai o slabă deplasare a punctului de intersecție a celor două drepte din grafic, ceea ce pune în evidență o slabă deplasare a echilibrului de dimerizare. Așa cum rezultă din calculele efectuate pe această bază, concentrația unităților monomere ($[M]$) scade de la $12{,}8 \cdot 10^{-5}$ M

Tabelul 7

Nr. crt.	Conc. colorant M	KCl M	0,058/n V dreapta I	0,058/n V dreapta II	$E_{1/2}$ mV	[M]	Sensibilitatea A/div
1	$24{,}28.10^{-5}$	0	0,032	0,019	339	$12{,}8.10^{-5}$	3.10^{-8}
2	$24{,}28.10^{-5}$	0,066	0,033	0,018	337	$12{,}3.10^{-5}$	3.10^{-8}
3	$24{,}28.10^{-5}$	0,1	0,033	0,0184	338	$11{,}4.10^{-5}$	3.10^{-8}
4	$24{,}28.10^{-5}$	0,33	0,034	0,02	331,5	$10{,}12.10^{-5}$	3.10^{-8}
5	$9{,}71.10^{-5}$	0,93	0,033	—	326	—	12.10^{-9}

la $10{,}12.10^{-5}$ M, cînd concentraţia KCl adăugat creşte de la 0 la 0,33 M. Aceste încercări s-au efectuat numai cu proba de colorant comercial astfel încît conţinutul în săruri a fost mult mai mare. Teoria procesului de dimerizare arată că prezenţa electrolitului produce stabilizarea unităţilor dimerice reducînd forţele de repulsie, dar în cantitate mare reduce total sarcina acestora şi produce precipitarea colorantului.

Influenţa solventului organic rezultă din datele conţinute în tabelul 8.

Tabelul 8

Nr. crt.	Conc. colorant M	Alcool % vol.		0,058/n V dreapta I	0,058/n V dreapta II	$E_{1/2}$ mV	Viteza min/2V	Sensibilitatea A/div
1	$24{,}28.10^{-5}$	Etanol	33	0,032	0,014	333	60	3.10^{-8}
2	$24{,}28.10^{-5}$	Etanol	38,3	0,031	0,018	339	60	3.10^{-8}
3	$24{,}28.10^{-5}$	Etanol	50	0,034	0,018	344,5	60	3.10^{-8}
4	$16{,}56.10^{-5}$	Etanol	38,3	0,031	0,022	321,5	60	2.10^{-8}
5	$16{,}56.10^{-5}$	Etanol	60	0,030	—	358	60	2.10^{-8}
6	$16{,}56.10^{-5}$	Metanol	38,3	0,030	0,017	317,8	60	3.10^{-8}
7	$16{,}56.10^{-5}$	Metanol	60	0,04	0,022	347	60	3.10^{-8}
8	$16{,}56.10^{-5}$	*n*-Propanol	38,3	0,04	—	331,5	60	2.10^{-8}
9	$16{,}56.10^{-5}$	*n*-Propanol	60	0,043	—	358	60	2.10^{-8}
10	$16{,}56.10^{-5}$	*i*-Propanol	38,3	0,035	—	338,5	60	2.10^{-8}
11	$16.56.10^{-5}$	*i*-Propanol	60	0,039	—	361	60	2.10^{-8}

În prezenţa unei cantităţi mici de etanol (33%) se pune în evidenţă o cantitate mai mare de unităţi dimerice, iar la un conţinut mare de etanol (60%) acestea nu mai sînt prezente. Metanolul, în condiţiile folosite, nu a arătat o acţiune dezagregantă remarcabilă. În schimb *n*-propanolul şi *i*-propanolul pun în evidenţă un singur proces electrodic care apare clar ca ireversibil. În acest caz apare o singură dreaptă în graficul logaritmic ceea ce dovedeşte că nu sînt prezente unităţile dimerice. Acţiunea dezagregantă a acestor solvenţi a fost arătată şi în lucrările lui A. G. Tull [1].

3. Concluzii

1. Folosind ca solvent amestecul apă — etanol (38,3% alcool) mecanismul reducerii colorantului pe picătura de Hg este același ca și în apă, rezultînd un hidrazo-derivat care disproporționează.

2. Din analiza logaritmică a curbelor polarografice ridicate cu viteza de schimbare a potențialului de 60 min/2 000 mV, a rezultat prezența în soluție a unităților dimerice și echilibrul lor cu moleculele de colorant neasociate.

3. Variația potențialului de semitreaptă se datorește prezenței dimerilor și deplasării echilibrului de dimerizare la creșterea concentrației colorantului.

4. Echilibrul de dimerizare este puțin influențat de mărirea cantității de KCl. Un efect mai puternic îl are etanolul care prezintă o acțiune dezagregantă. În prezența de *n*-propanol și *i*-propanol se pune în evidență lipsa asocierii colorantului.

Primită la 2 octombrie 1975

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de chimie generală

BIBLIOGRAFIE

1. Tull A. G., J. Soc. Dyers Colourists, *4*, 132 (1973).
2. Coates E., J. Soc. Dyers Colourists, *8*, 355 (1969).
3. Coates E., Rigg B., J. Soc. Dyers Colourists, *12*, 612 (1962).
4. Florence T. M., Aylward G. H., Aust. J. Chem., **15**, *1*, 65 (1962).
5. Florence T. M., Aylward G. H., Aust. J. Chem., **15**, *3*, 416 (1962).
6. Ioan C., Bul. Inst. polit. Iași, **XXII (XXVI)**, *1—2*, s. II, 31 (1976).
7. Kolthoff I. M., Lingane J. J., *Polarography*. Ed. 2, vol. 1, Intersci. Publ., New-York, London, 1952, 264.
8. Sivaraja I. R. S., Singh S. G., J. Soc. Dyers Colourists, *4*, 128 (1973).
9. Штромберг Г. А,, Маркачева М. Т., ЖФХ, **XXVIII**, *4*, 671 (1954).

LE COMPORTEMENT POLAROGRAPHIQUE, DU COLORANT ÉRIOCHROME VIOLET B (C. I. 15 670) DANS LE MÉLANGE EAU—ÉTHANOL (II)

(Résumé)

On compare les viscosités, les coefficients de diffusion et les courants de diffusion quand on utilise comme solvent l'eau et le mélange eau—éthanol (38,3% alcool en volume). Les valeurs ainsi obtenues montrent que le mécanisme de la réduction sur la goutte de mercure est le même dans les deux cas et donc il se forme un composé hydrazo qui participe à une réaction de disproportionation.

À l'aide de l'analyse logarithmique des ondes polarographiques obtenues à une vitesse de changement du potentiel de 60 min/2 000 mV on a mis en évidence la présence des dimères du colorant et leur équilibre avec les monomères.

Les valeurs ainsi obtenues ont permis à déterminer la constante de dimérisation ; on a mis en évidence par cette voie l'influence de l'éthanol, du méthanol, du propanol, de l'isopropanol et du chlorure de potassium, sur l'équilibre de dimérisation.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 3—4, 1976
Secția II
CHIMIE și INGINERIE CHIMICĂ

C Z. 532.5

HIDRODINAMICA FILMELOR SUBȚIRI DE LICHIDE NENEWTONIENE

I. AMPLITUDINEA VALURILOR

DE

I. IBĂNESCU

1. Introducere

Curgerea lichidelor sub formă de filme subțiri se întîlnește curent în procesele industriale. Operațiile care folosesc o astfel de curgere au în vedere, ca element primar, creșterea vitezei de transfer — de masă sau căldură — și respectiv, eficacitatea procesului. Intensitatea proceselor de transfer este strîns legată de parametrii hidrodinamici ai filmelor subțiri de lichid. De aceea numeroși cercetători și-au îndreptat atenția, atît din punct de vedere teoretic cît și experimental, asupra parametrilor și stărilor hidrodinamice ale filmelor cum ar fi: grosimea și viteza filmului, regimurile de curgere, apariția și frecvența valurilor, lungimea de undă a valurilor etc. [1]...[12]. Trebuie arătat că efortul cercetătorilor s-a concentrat, în special, asupra lichidelor cu comportare newtoniană. Hidrodinamica filmelor de lichide nenewtoniene s-a studiat mai puțin, atît experimental cît și teoretic [13]...[20].

În lucrare se studiază variația amplitudinii valurilor la curgerea gravitațională a unui film de lichid nenewtonian pe o suprafață plană, verticală. Instalația experimentală și modul de lucru sînt prezentate în lucrarea [15]. La experimentare s-au folosit soluții de carboximetilceluloză (CMC), a căror concentrație a variat între 0,5% și 4% masă CMC. Astfel de soluții se comportă, din punct de vedere reologic, după legea puterii a lui Oswald-de Wäele.

Diferența între grosimile maximă (δ_M) și minimă (δ_m) ale unui film cu valuri se definește ca amplitudine totală (α), conform notațiilor din fig. 1.

Pentru simplificare, în textul lucrării s-a folosit în locul denumirii de amplitudine totală, numai pe aceea de amplitudine, termenul totală subînțelegîndu-se.

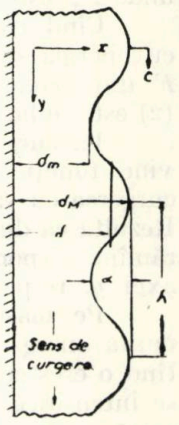


Fig. 1. — Film cu valuri.

2. Aspecte teoretice

În procesele hidrodinamice o parte din energia mecanică a lichidului se disipă în masa fluidului. La un film de lichid care curge numai sub acțiunea forței de gravitație, în condiții de stabilitate a valurilor, energia

disipată se datorește doar forțelor de frecare internă (viscozității). Sylvester și colaboratorii [16] stabilesc, pentru energia disipată prin frecarea internă (E_d), relația :

$$E_d = -K\left(\frac{2n+1}{n}\right)^n V^{n+1}\,\delta^{-(2n+1)}\,F, \tag{1}$$

în care : E_d este fluxul de variație al energiei interne datorită disipării vîscoase, n — indicele de curgere din legea puterii a lui Oswald-de Wäele, V — debitul de lichid, δ — grosimea medie a filmului (v. fig. 1).

În relația (1) F reprezintă integrala :

$$F = \frac{1}{\lambda}\int_0^{\lambda} \frac{(1+c/v)^{n-1}}{(1+\varphi)^{2n+1}}\,dx. \tag{2}$$

Aici λ reprezintă lungimea de undă, φ — funcția suprafeței libere, c — celeritatea, v — viteza medie a filmului și x — coordonata în sensul curgerii.

Debitul de lichid pe unitatea de lungime parcursă de film în direcția axei x, (V), acumulează, datorită forței de gravitație, energia :

$$E_g = \rho g V, \tag{3}$$

unde : ρ este densitatea lichidului iar g — accelerația gravitațională.

Cînd curgerea laminară este lipsită de valuri, energia E_g este egală cu energia disipată prin frecarea internă (v. ec. (1)). În acest caz funcția F din ecuația (1) este egală cu unitatea, respectiv funcția φ din relația (2) este nulă.

La curgerea cu valuri $\varphi \neq 0$ și deci $F \neq 1$. Energia disipată (E_d) devine funcție de F. Sylvester [16] a arătat că energia disipată în curgerea cu valuri este mai mică decît în curgerea fără valuri, deci $F < 1$. Rezultă că din energia acumulată de lichid prin forța de gravitație, o parte rămîne disponibilă avînd ca rezultat creșterea energiei cinetice în direcția axei y, respectiv ondularea filmului.

Pe măsură ce lichidul înaintează pe suprafața de curgere, tot mai multă energie servește la ondularea suprafeței exterioare a filmului, rezultînd o creștere a amplitudinii valurilor. Procesul de creștere al amplitudinii se intensifică pînă cînd suma dintre energia disipată vîscos și aceea consumată pentru ondularea suprafeței filmului (E_s) egalează energia acumulată de lichid sub acțiunea forței de gravitație ($E_d + E_s = E_g$). După egalarea energiilor amplitudinea valurilor rămîne constantă, ceea ce conduce la concluzia că funcția F din ecuația (1) a atins valoarea cea mai mică pe care o poate lua.

În sprijinul afirmațiilor de mai sus vin datele experimentale referitoare la modul de variație al amplitudinii valurilor în sensul de curgere a lichidului.

3. Rezultate experimentale

3.1. Variaţia amplitudinii valurilor în lungul plăcii de curgere

Cu ajutorul unui micrometru s-a măsurat grosimea minimă şi maximă a filmului, cu o precizie de $\pm$ 0,01 mm. Sistemul de măsură a permis efectuarea măsurătorilor pe toată lungimea (1,65 m) şi lăţimea (0,50 m) planului de curgere.

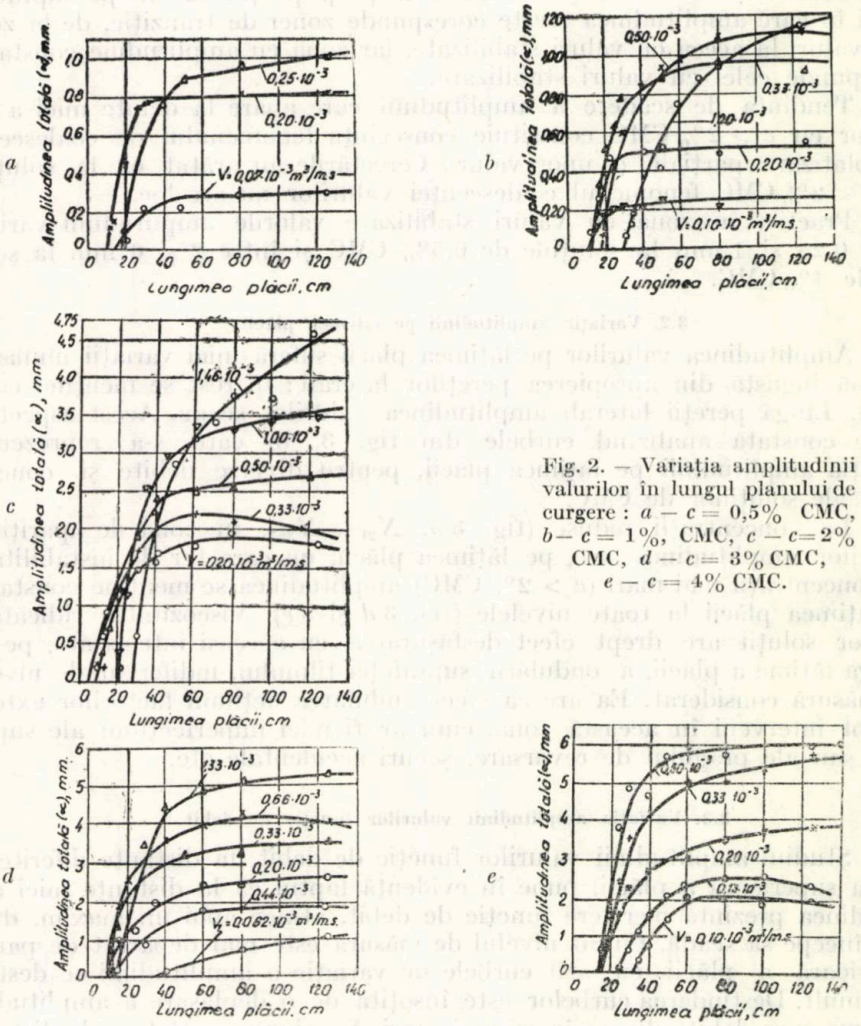


Fig. 2. — Variaţia amplitudinii valurilor în lungul planului de curgere : a — c = 0,5% CMC, b — c = 1%, CMC, c — c = 2% CMC, d — c = 3% CMC, e — c = 4% CMC.

În fig. 2 se prezintă variaţia amplitudinii în lungul planului de curgere pentru diferite debite şi concentraţii ale soluţiei.

Din grafice rezultă că la toate soluţiile de CMC (comportarea nenewtoniană diferă de la o soluţie la alta) legea de variaţie a amplitudinii rămîne aceeaşi, adică din momentul apariţiei valurilor amplitudinea creşte

pe o anumită distanță parcursă de lichid, după care, practic, se menține constantă, pe tot restul lungimii de curgere. Curbele din fig. 2 pun în evidență variația amplitudinii valurilor la axul plăcii. Rezultate similare s-au obținut și pentru alte puncte, situate de o parte și alta a axului plăcii. Determinările experimentale s-au efectuat pînă la distanța de 3,5 cm de marginile laterale ale plăcii.

Conform celor arătate în lucrarea [15], porțiunea de pe suprafața plăcii în care amplitudinea crește corespunde zonei de tranziție, de la zona fără valuri la aceea cu valuri stabilizate, iar zona cu amplitudine constantă corespunde celei cu valuri stabilizate.

Tendința de scădere a amplitudinii care apare la debite mici a soluțiilor cu $c > 2\%$ CMC constituie consecința fenomenului de coalescență și aplatizare parțială a unor valuri. Cercetările au arătat că la soluțiile cu $c < 2\%$ CMC fenomenul coalescenței valurilor nu are loc.

Practic, în zona cu valuri stabilizate valorile amplitudinii variază între 0,25 și 1 mm la soluțiile de 0,5% CMC și între 2 și 6 mm la soluția de 4% CMC.

3.2. Variația amplitudinii pe lățimea plăcii

Amplitudinea valurilor pe lățimea plăcii suferă mici variații numai pe o zonă îngustă din apropierea pereților laterali; în rest se menține constantă. Lîngă pereții laterali amplitudinea valurilor scade. Acest aspect se poate constata analizînd curbele din fig. 3, în care s-a reprezentat variația amplitudinii pe lățimea plăcii, pentru diverse debite și concentrații ale soluțiilor de CMC.

La concentrații reduse (fig. 3 *a*, $N_{21} \ldots N_{35}$), în zona de apariție a valurilor amplitudinea are, pe lățimea plăcii, un caracter de instabilitate. La concentrații mai mari ($c > 2\%$ CMC) amplitudinea se menține constantă pe lățimea plăcii la toate nivelele (fig. 3 *d* și 3 *e*). Viscozitatea ridicată a acestor soluții are drept efect desfășurarea cu aceeași intensitate, pe întreaga lățime a plăcii, a ondulării suprafeței filmului, indiferent de nivelul de măsură considerat. Ea are ca efect anihilarea acțiunii factorilor externi ce pot interveni în această zonă, cum ar fi mici imperfecțiuni ale suprafeței sau ale pragului de revărsare, șocuri accidentale etc.

3.3. Variația amplitudinii valurilor funcție de debit

Studiul amplitudinii valurilor funcție de debit, la distanțe diferite de limita superioară a plăcii, pune în evidență faptul că la distanțe mici amplitudinea prezintă o creștere funcție de debit, atinge apoi un maxim, după care începe să scadă. Cu cît nivelul de măsură este mai depărtat de partea superioară a plăcii cu atît curbele de variație a amplitudinii se destind mai mult. Destinderea curbelor este însoțită de o deplasare a amplitudinii maxime spre debite din ce în ce mai mari. Se ajunge, astfel, ca la distanțe suficient de mari de partea superioară a plăcii, variația amplitudinii funcție de debit să aibă loc numai după linii ascendente.

Concluziile stabilite sînt puse în evidență în fig. 4, care redă variația amplitudinii funcție de debit, la axul plăcii, pentru diferite concentrații ale soluției de CMC și la diverse distanțe față de partea superioară a plăcii.

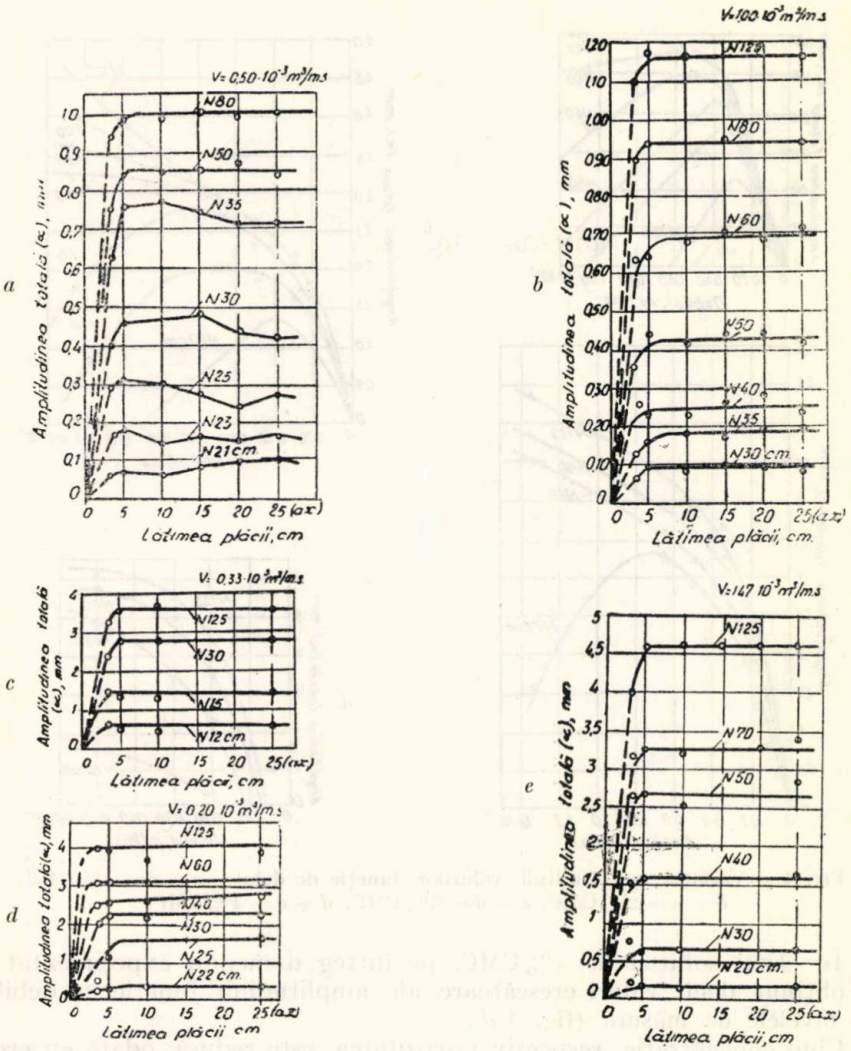


Fig. 3. — Variația amplitudinii valurilor pe lățimea plăcii: $a - c = 0{,}5\%$ CMC, $b - c = 1\%$ CMC, $c - c = 2\%$ CMC, $d - c = 3\%$ CMC, $e - c = 4\%$ CMC, (N_{21}, N_{23} ... indică distanța, în cm, la care s-a măsurat amplitudinea față de nivelul de intrare a lichidului pe placă).

Din fig. 4 *a* se observă că pînă la nivelul N_{125} toate curbele de variație a amplitudinii au un maxim mai pronunțat sau mai aplatizat, funcție de nivelul de măsură. Între nivelele N_{100} și N_{125} are loc trecerea de la liniile de variație cu pantă negativă la cele cu pantă pozitivă (numai ramura din dreapta a curbelor).

La soluția cu $c = 2\%$ CMC (fig. 4 *b*) trecerea de la o pantă la alta apare în jurul nivelului N_{50}, iar la soluția cu $c = 3\%$ CMC (fig. 4 *c*), la un nivel și mai mic (aproximativ N_{30}).

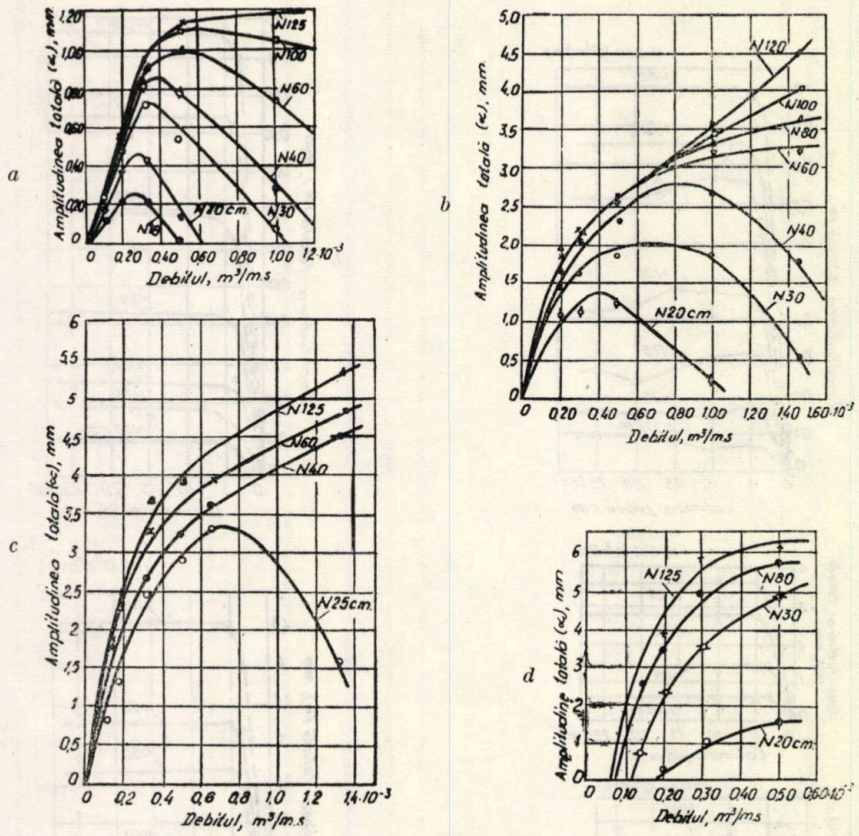


Fig. 4.— Variația amplitudinii valurilor funcție de debit: $a - c = 1\%$ CMC, $b - c = 2\%$ CMC, $c - d = 3\%$ CMC, $d - c = 4\%$ CMC.

În cazul soluției de 4% CMC, pe întreg domeniul experimentat nu s-au obținut decît valori crescătoare ale amplitudinii funcție de debit, la toate nivelele de măsură (fig. 4 *d*).

Cînd concentrația, respectiv viscozitatea, este redusă, odată cu creșterea debitului se extinde și zona lipsită de valuri. Extinderea zonei fără valuri funcție de debit fiind progresivă, implică o variație a amplitudinii (tot funcție de debit) după curbe cu maxim. Amplitudinea atinge valoarea zero la debitul pentru care lungimea zonei fără valuri depășește nivelul de măsură considerat (fig. 4 *a*, $N_{18} \ldots N_{30}$). Din fig. 4 *a* se observă faptul că extinderea zonei netede spre nivele de ordin superior necesită debite tot mai mari. La un nivel cuprins între N_{100} și N_{125} ($c = 1\%$ CMC) atingerea valorii zero a amplitudinii are loc la un debit ce s-ar putea considera infinit.

Legătura dintre amplitudine, debit și concentrație (grad de comportare nenewtoniană), la un anumit nivel, reiese din curbele trasate în fig. 5 și 6.

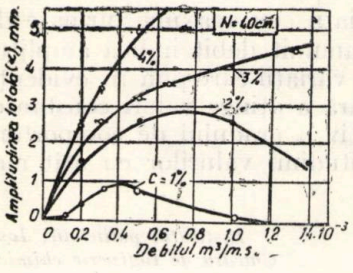


Fig. 5. — Variația amplitudinii valurilor funcție de debit, la nivelul N_{40}, pentru diverse concentrații.

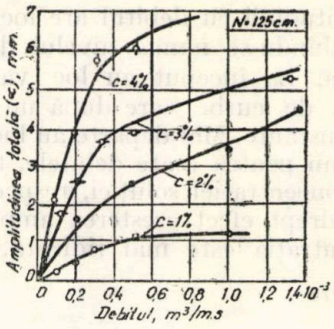


Fig. 6. — Variația amplitudinii valurilor funcție de debit, la nivelul N_{125}, pentru diverse concentrații.

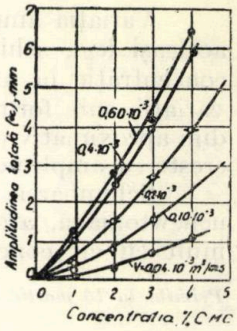


Fig. 7. — Variația amplitudinii valurilor funcție de concentrația soluției, la N_{125} și în axul plăcii.

3.4. Variația amplitudinii funcție de concentrație

În fig. 7 este reprezentată variația amplitudinii funcție de concentrația soluției, respectiv de gradul de comportare nenewtoniană. Gradul de comportare nenewtoniană crește odată cu creșterea concentrației.

Curbele din fig. 7 pun în evidență faptul că amplitudinea valurilor crește odată cu concentrația. Creșterea are loc după curbe a căror pantă medie este cu atît mai mare cu cît debitul este mai ridicat. Se mai constată că la debite suficient de mici amplitudinea valurilor tinde la zero, ceea ce corespunde la o curgere fără valuri, adică așa cum se întîmplă în realitate la debite foarte mici.

Din fig. 7 se mai observă că la debite mari creșterea amplitudinii valurilor odată cu debitul este relativ redusă. La astfel de debite apare un proces de stabilizare a amplitudinii valurilor, amplitudine ce nu poate depăși o anumită limită. Dacă amplitudinea ar crește continuu, la un moment dat s-ar ajunge la fenomenul de desprindere și cădere separată a unor porțiuni de lichid din masa filmului, stare hidrodinamică care nu a constituit obiectul prezentului studiu.

4. Concluzii

Se întreprinde un studiu experimental al variației amplitudinii valurilor, la curgerea unui lichid nenewtonian, pe o suprafață plană, verticală, sub formă de film subțire.

Amplitudinea valurilor, în sensul de curgere, crește pe o anumită distanță, după care se menține, practic, la o valoare constantă. Porțiunea din suprafața plăcii în care se pune în evidență creșterea amplitudinii corespunde zonei hidrodinamice de tranziție, iar cea cu amplitudine constantă, zonei cu valuri stabilizate.

Pe lățimea plăcii de curgere, amplitudinea valurilor la un anumit nivel se menține constantă pînă în apropierea marginilor laterale, unde începe să scadă, tinzînd spre zero în concavitatea unghiului format de cele două plane.

Variaţia amplitudinii cu debitul are loc, la toate concentraţiile, după aceleaşi legi, schimbîndu-se numai nivelul de aplicabilitate a lor de la o concentraţie la alta. La început au loc variaţii cu maxime, urmate de variaţii sub formă de curbe care după un anumit debit indică amplitudini aproximativ constante. Mai departe au loc variaţii care pun în evidenţă creşterea amplitudinii pentru toate debitele, fără a atinge valori constante.

Schimbarea concentraţiei soluţiei, respectiv a gradului de comportare nenewtoniană, are drept efect creşterea amplitudinii valurilor cu atît mai mult cu cît concentraţia este mai ridicată.

Primită la 10 martie 1976

Institutul politehnic, Iaşi,
Catedra de inginerie chimică

BIBLIOGRAFIE

1. Dukler A. E., Bergelin O. P., Chem Eng. Prog., 48, 557 (1952).
2. Portalski S., Chem. Eng. Sci., 18, 787 (1963).
3. West D., Cole R., Chem. Eng. Sci., 22, 1 388 (1967).
4. Portalski S., Chem. Eng. Sci., 19, 575 (1964).
5. Jones I. O., Whitaker S., A. I. Ch. E. J., 12, 525 (1966).
6. Strobel W. J., Whitaker S., A. I. Ch. E. J., 15, 527 (1969).
7. Капица П. Л., ЖЕТФ, 18, 1 (1948).
8. Massot C., Irani F., Lightfoot N. E., A. I. Ch. E. J., 12, 445 (1966).
9. Tailby S. R., Portalski S., Trans. Inst. Chem. Engr., 38, 324 (1960).
10. Tailby S. R., Portalski S., Trans. Inst. Chem. Engr., 39, 328 (1961).
11. Brauer H., V. D. I. Forschungsh., 456 (1956).
12. Săveanu T., Ibănescu I., Vasiliu M., Rev. de Chimie, 13, 589 (1962).
13. Astarita G., Marucci G., Palumbo G., Ind. Eng. Chem. Fund., 3, 333 (1964).
14. Therien N., Coupal B., Corneille J., The Canadian J. of Chem. Eng., 48, 17 (1970).
15. Tudose R., Ibănescu I., Rev. de Chimie, 25, 512 (1974).
16. Sylvester D. N., Tyler E. J., Skelland A., The Canadian J. of Chem. Eng., 51, 418 (1973).
17. Yih C. S., Phys. Fluids, 8, 1 257 (1965).
18. Lin S. P., Phys. Fluids, 10, 69 (1967)
19. Lai W., Phys. Fluids, 10, 884 (1967).
20. Gupta A. S., J. Fluid Mech., 28, 17 (1967).

HYDRODYNAMICS OF NON-NEWTONIAN LIQUID THIN FILMS

I. Wave Amplitude

(Summary)

In the present paper the wave amplitude is studied for the thin film flow of a non-Newtonian liquid.

Carboxymethylcellulose (CMC) solutions of different concentrations have been used as the non-Newtonian fluids. The variation of wave amplitude was followed along the length and across the width of the plate.

The experimental results show that the wave amplitude vary along the plate length and remain constant across the plate width. Significant changes of the amplitude have been obtained as a function of the solution supply and its concentration (degrees of non-Newtonian behaviour).

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 3—4, 1976
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

C.Z. 66.096

PROBLEME ALE MODELĂRII PROCESELOR CHIMICE INDUSTRIALE

DE

C. CALISTRU şi CORNELIA LEONTE

1. Introducere

În etapa actuală de dezvoltare a ingineriei chimice, modelarea matematică constituie principala metodă pentru tratarea cantitativă a proceselor chimice industriale [1], [2]. În elaborarea modelelor se urmăreşte, după cum este cunoscut, reprezentarea matematică a modelului fizic ales în aşa fel încît să corespundă într-o cît mai mare măsură realităţii, fără ca, în acelaşi timp, să ducă la complicaţii matematice nejustificate. Modelele fizice folosite de diferiţi autori se referă la reactoare, la procese şi la anumite porţiuni macroscopice ale masei de reacţie — granule, bule etc. De aici şi varietatea termenilor utilizaţi în domeniul modelării proceselor chimice industriale: modelele fenomenelor de transfer, modelele bilanţului populaţiei, modelele empirice [3]; reactorul discontinuu ideal, reactorul cu deplasare ideală, reactorul cu amestecare ideală [4]; modelul granulei cu sîmbure nereacţionat [5], [6]; modelul evasiomogen al granulei poroase de catalizator [7], [8]; modelul porului şi modelul grăuntelui [9], [10], modelul de difuzie [11] etc.

În cazul în care se utilizează termenii menţionaţi mai sus nu se poate face totdeauna o referire clară la proces sau la reactor. Din această cauză apar greutăţi în ingineria chimică, mai ales la alegerea practică şi la utilizarea modelelor, la organizarea unor experienţe necesare şi la aprecierea eficienţei rezultatelor obţinute pentru descrierea matematică a proceselor chimice din diferitele linii industriale.

Pentru a pune în evidenţă diferenţa dintre modelarea proceselor şi reactoarelor, autorii au propus şi tratat modelarea proceselor chimice în două etape: modelarea macrocinetică şi modelarea matematică propriu-zisă [12], [13]. Etapa modelării macrocinetice, bazată pe conceptul de mecanism macrocinetic al procesului chimic tip, a fost dezvoltată într-o serie de lucrări anterioare [14]...[18]. În prezenta lucrare se subliniază aspectele principale ale celei de a doua etape a modelării şi în, special, pentru a face legătura dintre cele două tipuri de modelare menţionate, se dezvoltă conceptul de element macrostructural, considerat încă din lucrările anterioare ca bază a etapei de modelare matematică propriu-zisă.

2. Definirea şi clasificarea elementelor macrostructurale

Elementul macrostructural se defineşte ca cea mai mică macroporţiune a masei de reacţie, în care procesul se mai poate desfăşura după cel mai complet mecanism macrocinetic specific. Astfel, în cazul cînd elemen-

tul macrostructural aparține unei mase de reacție specifice procesului chimic tip dizolvare — reacție, în acest element se va desfășura procesul după mecanismul macrocinetic reprezentat prin schema structurală din fig. 1. Această caracteristică a elementului macrostructural este esențială, implică modelarea macrocinetică și exprimă necesitatea ca modelarea matematică propriu-zisă să se efectueze numai pe baza unuia dintre modelele macrocinetice, simple sau combinate, posibile. Conceptul de element macrostructural se deosebește de conceptul de punct macroscopic, folosit în chimie, tocmai prin luarea în considerație a tuturor proceselor componente, atît a celor de transformare cît și a celor de transfer. Elementul macrostructural poate fi alcătuit din faze miscibile sau nemiscibile, putînd fi mono- sau polifazic.

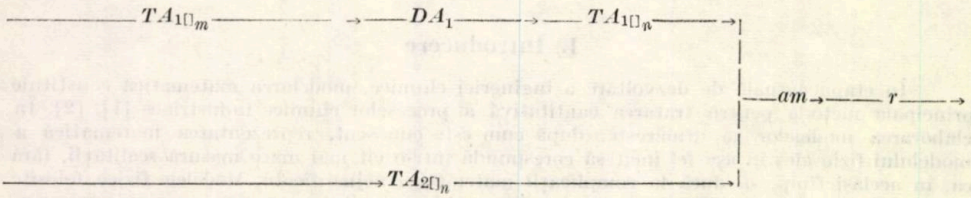


Fig. 1. — Mecanismul macrocinetic al procesului chimic tip dizolvare — reacție.

Se presupune că elementul macrostructural se comportă ca o macroparticulă individualizată, repartiția concentrațiilor componenților și fazelor fiind cea specifică modelului macrocinetic considerat. Elementul macrostructural considerat ca macroparticulă individualizată poate fi imobil sau se poate mișca într-o singură direcție.

Definiția de mai sus se referă la elementul macrostructural individual. Se poate însă defini și un element macrostructural multiplu, ca rezultat al unor simple sumări, la diferite trepte, ale elementelor individuale. Elementul macroscopic multiplu final îl constituie totdeauna reactorul ideal; cel intermediar poate fi o macroporțiune individualizată a masei de reacție— monocristal, por, granulă etc. cărora li se alătură, de asemenea, atributul de ideal.

Se admite că, în afara acestor atribute comune, există și laturi specifice unor anumite grupe de elemente macrostructurale. Aceste diferențe impun clasificarea și obținerea tipurilor de elemente macrostructurale. O astfel de clasificare permite trecerea, în operația de modelare, de la proces la reactorul în care aceasta se desfășoară. Din această cauză metoda poate fi folosită și la clasificarea însăși a reactoarelor reale.

În vederea clasificării elementelor macrostructurale se iau în considerație un criteriu de bază și, apoi, o serie de criterii secundare. Criteriul fundamental adoptat este reprezentat de modul în care un element macrostructural schimbă masa cu exteriorul. Criteriile secundare luate în considerație în această lucrare sînt: nivelul elementului macrostructural multiplu, modul de variație a suprafeței de contact dintre fazele reactant concretizat în natura modificării volumului sau suprafeței la care se rapor-

tează viteza procesului global și, respectiv, în natura relațiilor dintre aceste mărimi și cantitatea de component transformată. Clasificarea elementelor macrostructurale posibile, efectuată pe baza criteriilor considerate, este reprezentată în tabelul 1.

Tabelul 1

Clasificarea elementelor macrostructurale ipotetice care alcătuiesc masa de reacție

Elemente macrostructurale	1. Fără schimb de masă	1.1. La nivelul reactorului	$V(S)$ constant
			$V(S)$ variabil
		1.2. La nivelul diferitelor macroporții ale masei de reacție	$V(S)$ constant
			$V(S)$ variabil
	2. Cu schimb de masă	2.1. La nivelul reactorului	$V(S)$ constant
			$V(S)$ variabil
		2.2. La nivelul diferitelor macroporții ale masei de reacție	$V(S)$ constant
			$V(S)$ variabil
	3. Cu schimb parțial de masă	3.1. La nivelul reactorului	$V(S)$ constant
			$V(S)$ variabil
		3.2. La nivelul diferitelor macroporții ale masei de reacție	$V(S)$ constant
			$V(S)$ variabil

3. Modelarea matematică propriu-zisă

Descrierea matematică a procesului chimic care are loc în elementul macrostructural se poate realiza numai prin intermediul ecuațiilor diferențiale de bilanț de masă și căldură. În cazul procesului izoterm, modelul matematic exprimat prin bilanțul componentului A_i în elementul macrostructural, poate fi scris sub forma [13]:

$$\frac{dn_{A_i}}{V d\tau} = C_{A_i}(-r_{A_i})\,\Delta V^* - (-\dot{r}_m).$$

Termenul $(-\dot{r}_m)$ reprezintă modelul macrocinetic al procesului și include procese de transformare și de transfer. Procesele de transfer din element sînt unidirecționale. În această ecuație mărimea V este constantă. Dacă volumul se consideră variabil modelul se scrie sub forma:

$$(1^*) \qquad \frac{dn_{A_i}}{V d\tau} = -(-\dot{r}_m), \qquad (1) \qquad \frac{dn_{A_i}}{V d\tau} = -\frac{S}{V}(-\dot{r}_m).$$

Aici S este suprafața de transformare sau transfer existentă în elementul macrostructural, τ reprezintă timpul de desfășurare a procesului sau de staționare a elementului. În ingineria chimică se poate folosi pentru modelare, cu precădere, forma (1), în care procesele de transformare ca și

cele de transfer din modelul macrocinetic sînt exprimate prin intermediul cineticii formale. Forma (1*), în care modelul macrocinetic reprezintă numai procesul de transfer, se folosește și în cadrul modelării proceselor chimice pentru stabilirea ecuațiilor criteriale necesare generalizării datelor experimentale privitoare la coeficienții de transfer existenți în modelele matematice.

În cazul cînd mărimea V reprezintă volumul la nivelul reactorului pentru elementul macrostructural fără schimb de masă cu exteriorul se obține, în continuare, ecuația :

$$\tau = -\frac{1}{V^0}\int_{n^0_{A_i}}^{n_{A_i}} \frac{dn_{A_i}}{(-\dot{r}_m)} \tag{2}$$

și pentru cel cu schimb de masă continuu, ecuația

$$\tau = -\frac{1}{(-\dot{r}_m)V^0}\int_{n^0_{A_i}}^{n_{A_i}} dn_{A_i}\,. \tag{3}$$

În cazul cînd mărimea V este variabilă ecuațiile (2) și (3) se scriu, obișnuit, sub formele :

$$\tau = C^0_{A_k}\int_0^{\eta_i} \frac{d\eta_{A_k}}{(1+\alpha\eta_{A_k})(-\dot{r}_m)}, \qquad \tau = \frac{C^0_{A_k}}{(-\dot{r}_m)}\int_0^{\eta_i} \frac{d\eta_{A_k}}{1+\alpha\eta_{A_k}}\,.$$

Dacă se poate cunoaște mărimea S la nivelul reactorului și această mărime rămîne constantă în timpul desfășurării procesului, ecuația (1) capătă forma

$$\frac{dn_{A_i}}{S\,d\tau} = -(-\dot{r}_m), \tag{1'}$$

iar pentru cele două tipuri fundamentale de elemente macrostructurale se obțin ecuațiile

$$\tau = -\frac{1}{S}\int_{n^0_{A_i}}^{n_{A_i}} \frac{dn_{A_i}}{(-\dot{r})}, \tag{2'}$$

$$\tau = -\frac{1}{S(-\dot{r}_m)}\int_{n^0_{A_i}}^{n_{A_i}} dn_{A_i}\,. \tag{3'}$$

Ecuațiile (2) și (2') reprezintă „reactorul discontinuu ideal" și, respectiv, „reactorul cu deplasare ideală", iar ecuațiile (3) și (3'), „reactorul cu amestecare ideală".

Se constată, așadar, că prin intermediul conceptului de element macrostructural se precizează faptul că noțiunile de „reactor discontinuu ideal", „reactor cu deplasare ideală" și „reactor cu amestecare ideală" sînt valabile pentru masa de reacție monofazică sau polifazică, pentru procese care se

desfășoară după un anumit model macrocinetic. Prin urmare aceste noțiuni nu se referă numai la mase de reacție omogene sau faze și de aceea este indicat să se renunțe la termeni care se întîlnesc în literatură, ca de exemplu: „deplasare totală a fazei solide", „amestecare perfectă a solidelor" [4], [19]...[21]. Ecuațiile (2′) și (3′), care implică masa de reacție polifazică, nu reprezintă, așadar, alte tipuri de reactoare ideale, ci aceleași ca și în cazul masei de reacție monofazică.

Cazul elementului macrostructural cu schimb parțial continuu de masă este diferit față de celelalte două tipuri fundamentale prezentate, prin faptul că la procesele componente specifice mecanismului macrocinetic trebuie să se adauge un nou proces component, comun însă tuturor tipurilor de procese și anume cel al transferului între elementele macrostructurale din această grupă, încît este necesar ca ecuația (1) să fie scrisă sub forma:

$$\frac{\mathrm{d}n_{A_i}}{V\mathrm{d}\tau} = -(-\dot{r}_{A_i}) - (-q_{A_i}^{EM}), \tag{4}$$

unde $q_{A_i}^{EM}$ reprezintă simbolul procesului de transfer între elementele macrostructurale. În cazul cînd

$$-\dot{r}_{A_i} = -r_{A_i}, \quad -q_{A_i}^{EM} = D_{L(R)} \frac{\mathrm{d}^2 C_{A_i}}{\mathrm{d}x^2}, \quad \mathrm{d}\tau = \frac{\mathrm{d}x}{w} \text{ și } V = \text{const.}$$

ecuația (4) capătă forma:

$$D_{L(R)} \frac{\mathrm{d}^2 C_{A_i}}{\mathrm{d}x^2} - w_x \frac{\mathrm{d}C_{A_i}}{\mathrm{d}x} - (-r_{A_i}) = 0. \tag{4′}$$

Modelul reprezentat prin ecuația (4′) reprezintă ceea ce se numește „modelul cu regim de deplasare totală dispersat" sau „modelul de dispersie" [4], [22], [23]. Reactorul ideal specific elementelor macrostructurale cu schimb parțial de masă este, ca și celelalte tipuri de reactoare ideale menționate mai sus, valabil pentru orice tip de procese chimice și pentru orice masă de reacție. El îmbracă doar forme diferite funcție de procesul tip și de grupele de elemente macrostructurale, obținute pe baza celui de al doilea criteriu luat în considerație.

În cazul cînd mărimile n_{A_i}, V sau S pot fi cunoscute și legate prin relații la nivelul unor macroporțiuni ale masei de reacție, în locul reactoarelor ideale corespunzătoare celor trei tipuri fundamentale de elemente macrostructurale se vor defini „macroporțiuni ideale" corespunzătoare. Astfel, în cazul granulelor solide sferice cu suprafața variabilă, pe baza relațiilor:

$$n_{A_i} = n_{A_{i[]_s}} = \frac{\rho^* 4\pi r^2}{3} \quad \text{și} \quad S = 4\pi r^2$$

ecuațiile (1′), (2′) și (3′) devin:

$$(1'')\quad \rho^* \frac{dr}{d\tau} = -(-\dot{\bar{r}}_m),\quad (2'')\quad \tau = -\rho^* \int_R^r \frac{dr}{(-\dot{\bar{r}}_m)},\quad (3'')\quad \tau = -\frac{\rho^*}{(-\dot{\bar{r}}_m)} \int_R^r dr.$$

În cazul cînd mărimea S este constantă aceleași ecuații capătă forma :

$$(1''')\quad \frac{\rho^*}{R^2} \cdot \frac{r^2\, dr}{d\tau} = -(-\dot{\bar{r}}_m),\quad (2''')\quad \tau = -\frac{\rho^*}{R^2} \int_R^r \frac{dr}{(-\dot{\bar{r}}_m)},\quad (3''')\quad \tau = -\frac{\rho^*}{R^2(-\dot{\bar{r}}_m)} \int_R^r dr.$$

Se obțin relații similare în cazul cînd se ia în considerație, pentru o granulă sferică, mărimea V. Această mărime se folosește nu numai în cazul cînd fazele reactant sînt miscibile, ci și în toate cazurile cînd suprafața de contact este neprecizabilă și foarte mare, adică ori de cîte ori elementul macrostructural poate fi înlocuit cu punctul macroscopic. În tabelul 2 sînt indicate, pentru exemplificare, modelele matematice care au la bază elementul macrostructural cu schimb continuu de masă.

Tabelul 2

Modele matematice posibile bazate pe elementul macrostructural cu schimb continuu de masă

Modele matematice	$V(S)=\text{const.}$	$V=\text{const.}$	$\tau = \frac{C^0_{A_k}}{(-\dot{\bar{r}}_m)} \int_0^{\eta_1} d\eta$	$\tau = \frac{C^0_{A_k}}{(-\dot{\bar{r}}_m)} \int_0^{\eta_1} d\eta$
		$S=\text{const.}$	$\tau = \frac{n^0_{A_k}}{S(\dot{\bar{r}}_m)} \int_0^{\eta_1} d\eta$	$\tau = -\frac{\rho^*}{R^2(-\dot{\bar{r}}_m)} \int_R^r dr$
	$V(S)\neq\text{const.}$	$V\neq\text{const.}$	$\tau = C^0_{A_K} \int_0^{\eta_1} \frac{d\eta}{(1+\alpha\eta)(-\dot{\bar{r}}_m)}$	$\tau = -\frac{\rho^*}{(-\dot{\bar{r}}_m)} \int_R^r \frac{dr}{r}$
		$S\neq\text{const.}$	$S = \frac{n^0_{A_k}}{\tau(-\dot{\bar{r}}_m)} \int_0^{\eta_1} d\eta$	$\tau = -\frac{\rho^*}{(-\dot{\bar{r}}_m)} \int_R^r dr$

În cazul granulelor solide se poate considera ca element macrostructural multiplu nu numai granula întreagă, ci și monocristalul component al acesteia. Pe aceleași baze se vor obține relații similare.

Modelele (2''), (3'') și (2'''), (3'''), ca și cele similare acestora, nu sînt specificate, ca atare, în literatură și, firește, nu li s-au atribuit denumiri corespunzătoare. În general, în cazul granulelor solide s-au atribuit denumiri modelelor numai în cazurile cînd s-a concretizat și mărimea $(-\dot{\bar{r}}_m)$. Așa

de exemplu, în cazul procesului tip adsorbție — reacție — formare și creștere de germeni, care se desfășoară într-o masă de reacție cu granule solide compacte, sînt posibile trei modele macrocinetice simple, trei modele dublu combinate și unul triplu combinat. Pentru modelul macrocinetic reacție, de exemplu, ecuația (3″) devine :

$$(5) \qquad \tau = -\frac{\rho^*}{(-r_{A_i})}\int_R^r dr = \frac{\rho^*}{(-r_{A_i})}(R-r).$$

Ecuația (5) reprezintă modelul stabilit de Yagi și Kunii sub denumirea de model cu sîmbure nereacționat sau eterogen [5]. Pentru celelalte modele macrocinetice, concretizîndu-se ecuația (3″) s-au stabilit modele matematice cu denumiri „adecvate" [24]...[27].

4. Concluzii

1. În lucrare s-a prezentat și precizat conceptul de *element macrostructural* și s-a dezvoltat etapa modelării proceselor bazată pe acest concept.

2. Ținînd seama de faptul că elementele macrostructurale trebuie să aibă și laturi specifice, s-a efectuat clasificarea elementelor macrostructurale pe baza a două criterii.

3. Criteriul principal, cu ajutorul căruia s-au stabilit tipurile fundamentale de elemente macrostructurale, s-a formulat funcție de modul în care elementele schimbă masă cu exteriorul.

4. Cel de al doilea criteriu, pe baza căruia se pot stabili forme variate ale tipurilor fundamentale de elemente macrostructurale, constituie de fapt un ansamblu de criterii secundare referitoare la natura modificării volumului sau suprafeței, relația dintre aceste mărimi și gradul de transformare etc.

5. S-au stabilit, în funcție de cele trei tipuri fundamentale de elemente macrostructurale, trei tipuri fundamentale de reactoare ideale, care nu depind nici de tipul procesului chimic și, respectiv, nici de faptul că masa de reacție este mono- sau polifazică. Fiecare dintre tipurile fundamentale de reactoare ideale poate căpăta însă forme corespunzătoare dacă se concretizează tipul procesului prin modelele macrocinetice specifice, respectiv, dacă mărimea V sau S este constantă sau variabilă, dacă se adoptă un tip sau altul de relații între n_{A_i}, V sau S etc.

6. S-a arătat că, pe baza celor trei tipuri fundamentale de elemente macrostructurale, se pot stabili tipurile fundamentale corespunzătoare de „macroporțiuni ideale" ale maselor de reacție.

7. De asemenea, pe baza acelorași elemente se poate stabili modelul matematic la nivelul reactorului multiplu.

8. Clasificarea elementelor macrostructurale, pe baza criteriilor menționate, permite ca, în cadrul principalelor tipuri de procese chimice industriale să se poată efectua selecția adecvată a modelelor matematice deja existente în literatură, să se prevadă și să se concretizeze cele care încă n-au fost stabilite.

9. Modelarea proceselor chimice în două etape poate fi extinsă cu rezultate similare și în domeniul proceselor fizice întîlnite în industria chimică.

Notații

A_i — reactant,
A_i' — produs de reacție,
A_k — component oarecare al masei de reacție,
C — concentrație molară, [mol/m^3],
D, D_L, D_R — coeficient de dispersie, coeficient de dispersie longitudinal și radial,
m, n — indici,
n — număr de moli,
q — viteza procesului de transfer, [cantitate transferată/m^3.s],
r_{A_i} — viteza procesului elementar de transformare, [moli A_i consumați /m^3.s],
r_m, r_m — simbol pentru modelul macrocinetic, prin referire la volum și la suprafață,
R — raza inițială, [m],
r — raza la un moment oarecare, [m],
T — total,
S — suprafața, [m^2],
W — viteza liniară de curgere, [m/s]
V — volum, [m^3],
x — distanța, [m],
τ — durata, [s],
γ_i — grad de transformare,
ρ — densitate molară, [moli/m^3],
EM — element macrostructural,

$$\alpha = \frac{\sum_1^m \nu'_{A_i} - \sum_1^n \nu_{A_i}}{\nu_{Ak}} \cdot \frac{n^0_{A_k}}{n^0_T},$$

^{0} — condiție inițială
[ ] — componenți sub formă de fază.

Primită la 7 iunie 1975

Institutul politehnic, Iași,
Catedra de tehnologia substanțelor anorganice

BIBLIOGRAFIE

1. Вигдорчик Е. М., Шейнин А. Б., *Математическое моделирование непрерывных процессов растворения.* Изд. „Химия", Ленинград, 1971.
2. Florescu M., *Modelarea matematică, instrument important al ingineriei chimice pentru optimizarea proceselor tehnologice.* Simpozionul de ingineria proceselor chimice, Piatra Neamț, 26—30 sept. 1973.
3. Himmelblau D. M., Bischoff K. B., *Process Analysis and Simulation.* John Wiley a. Sons, New-York, 1968.
4. Levenspiel O., *Tehnica reacțiilor în ingineria chimică,* (trad. din l. engleză). Ed. Tehn., Buc., 1967, 109.
5. Ishida M., Wen C. Y., A. I. Ch. E. J., **14**, 311 (1968).
6. Ausman J. M., Watson C. C., Chem. Engng. Sci., **17**, 323 (1962).
7. Зелдович И. Б., ЖФН, **13**, 163 (1939).
8. Франк-Каменецкий Д. А., *Диффузия и теплопередача в химической кинетике.* Изд. „Наука", М., 1967, 91.
9. Petersen E. E., A. I. Ch. E. J., **3**, 443 (1957).
10. Szekely J., Evans J. W., Chem. Engng. Sci., **25**, 1 091 (1970).
11. Krevelen D. W., Chem. Ing. Tech., *11*, 728 (1962).

12. Calistru C., Leonte C., Ind. Chimique Belge, **32**, 409 (1967).
13. Calistru C., Leonte C., *Tehnologia substanţelor anorganice*. EDP, Buc., 1972, 44.
14. Calistru C., Leonte C., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XIV (XVIII)**, *1—2*, 221 (1968).
15. Calistru C., Ifrim L., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XIV (XVIII)**, *3—4*, 209 (1968).
16. Calistru C., Leonte C., Bul. Inst. polit. Iaşi, **XVI (XX)**, *1—2*, 231 (1970).
17. Calistru C., Hagiu C., Leonte C., St. şi cerc. de chimie, **21**, *9*, 1 095 (1973).
18. Calistru C., Siminiceanu I., Revista de chimie, **25**, *4*, 54 (1974).
19. Ioffe I. I., Pismen L. M., *Cataliza eterogenă în ingineria chimică*, (trad. din l. rusă). Ed. Tehn., Buc., 1967, 182—200.
20. Schaftlein R. W., Russell T. W. F., Ind. Eng. Chem., **60**, *5*, 12 (1968).
21. Cichy P. T., Ultman J. S., Russell T. W. F., Ind. Eng. Chem., **61**, *8*, 7 (1969).
22. Wen C. Y., Ind. Eng. Chem. Proc. Desig. a. Develop., **7**, *1*, 9 (1968).
23. Hlavacek V., Hofman H., Chem. Eng. Sci., **25**, *10*, 1 517 (1970).
24. Ishida M., Wen C. Y., Shiroi T., Chem. Eng. Sci., **26**, *7*, 1 031, 1 043 (1971).
25. Beveridge G. S., Goldie P. J., Chem. Eng. Sci., **23**, 315 (1968).
26. Szekely J., Ewans J. W., Chem. Eng. Sci., **26**, *11*, 1901 (1971).
27. Sohn Y., Szekely J., Chem. Eng. Sci., **27**, *4*, 763 (1972).

PROBLEMS OF THE CHEMICAL PROCESSES MODELLING

(Summary)

In this paper, which is a continuation of the previous works referring to the chemical process theory, the concept of *macrostructural element* was specified and the stage of the chemical processes modelling based on this concept was developped. A classification of the macrostructural elements was performed, choosing as basic criterion the way in which they exchange the mass with the outside. Three kinds of ideal reactors were established on the basis of the three fundamental types of macrostructural elements. These do not depend either on the type of the chemical process or on the fact that reaction mixture is mono- or polyphasic.

The method reported here makes possible the proper selection of the mathematical models already existing in the literature, as well as the foreseeing and working out of those which have not yet been established.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 3—4, 1976
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 547.72

STUDIES IN THE SERIES OF PENTAGONAL NITROGEN CONTAINING HETEROCYCLES

SYNTHESIS AND TESTING OF MITODEPRESSIVE ACTIVITY OF SOME NEW 1-ACYL, 4-ARYL, THIOSEMICARBAZIDE

BY

C. H. BUDEANU, GEORGETA RUSU, ZENAIDA COJOCARU and C. NISTOR

1. Introduction

In a previous paper [1] the conditions for synthesis of benzimidazolyl-2-mercapto-acethydrazide were established. New hydrazones were then prepared by condensation with aromatic aldehydes and their citostatic action on some experimental tumors was investigated.

Starting from the obtained results the present paper aims to a better understanding of the relationship between chemical structure and pharmacodynamic action of benzimidazole derivatives by synthesis of a series of 1-acyl-thiosemicarbazide substituted in position 4 and containing the benzimidazolic rest.

It was reported that some 1-acyl-thiosemicarbazide derivatives exhibit an antituberculous activity and other stimulate the activity of amilase and lipase from gastric juice [2]...[4].

On the other hand, the reactivity of 1-acyl-thiosemicarbazide group was evidenced [5]...[11] by cyclization of some such thiosemicarbazide to 3-mercapto-1,2,4-triazoles and 1,3,4-thiadiazoles as well as by their utilization as ligands in complexing metallic ions.

The pharmacodynamic activity of 1-acyl-thiosemicarbazides substituted in position 4 could be explained to a large extent by mobility of hydrogen atoms due to conjugated systems from amidic and thioamidic groups.

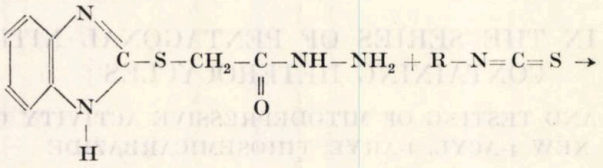
The possibility of thiosemicarbazides to intervene in some enzymatic processes by fixing of metallic ions, of copper ions especially, pointed out by Buu-Hoï and Xuong [12], is explained by capacity of thiosemicarbazides to complex metallic cations.

It is interesting to note that Blanz [13] observed antivirotic and citostatic activity especially when the thiosemicarbazidic group is bonded to a heterocyclic rest.

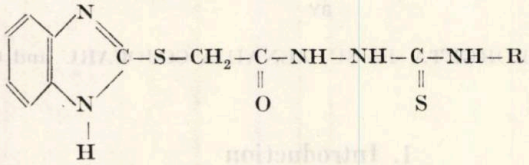
2. Results and Discussion

2.1. Synthesis of Thiosemicarbazides

Taking into account all these observations, new 1-acylthiosemicarbazides were synthesized in our laboratory by reacting benzimidazolylmercapto-acethydrazide with phenylisothiocyanate, *o*-, *m*- and *p*-tolylisothiocyanate and allyl-isothiocyanate, as follows :



(D)



where R is phenyl ; *o*-, *m*-, *p*-tolyl or allyl.

Prepared acyl-thiosemicarbazides were purified by recrystallization from boiling methyl alcohol. They are insoluble in water but soluble in cold dimethylformamide and hot methyl and ethyl alcohol.

Structural formula, melting points, the results of elementary analysis and the yields of synthesized 1-acyl-thiosemicarbazides are listed in Table 1.

Table 1

Some Characteristic of Synthesized Derivates (D)

No.	R	Yield %	M. P. °C	C%		H%		N%	
				calc.	found	calc.	found	calc.	found
I	$-C_6H_5$	85	206...208	53,78	53,55	4,20	4,35	19,58	19,34
II	$-C_6H_4-CH_3-o$	65	186'..188	54,98	54,70	4,58	4,30	18,80	18,55
III	$-C_6H_4-CH_3-m$	91	169...170	54,98	54,75	4,58	4,42	18,80	18,61
IV	$-C_6H_4-CH_3-p$	80	159...161	54,98	55,09	4,58	4,66	18,80	19,01
V	$-CH_2-CH=CH_2$	75	163...164	48,63	48,39	4,67	4,52	21,70	21,57

In order to confirm the structures of the new derivatives, established on the basis of the results of chemical analyses, IR spectra of all five acyl-thiosemicarbazides were recorded (Fig. 1).

The following bandes were taken as characteristic of 1-(benzimidazole-2-yl-mercaptoacetyl)-4-phenylthiosemicarbazide : a) the band from 700 cm^{-1} corresponding to valence vibration of the C—S bond ; b) the band from

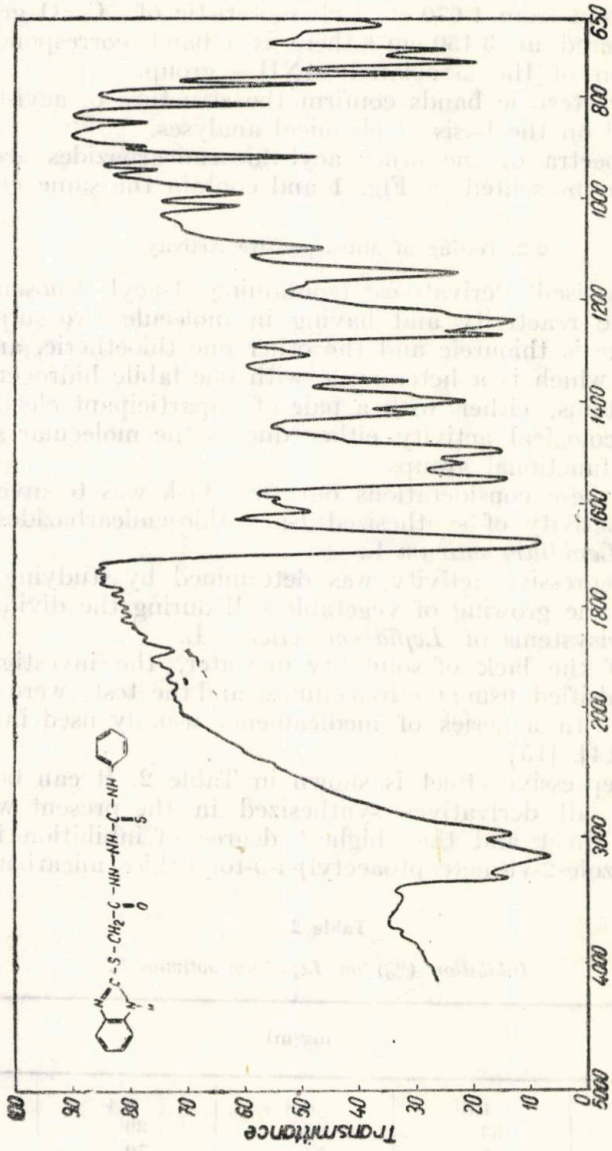


Fig. 1. — IR spectrum of 1-(benzimidazole-2-yl-mercaptoacetyl)-4-phenyl-thiosemicarbazide.

755 cm^{-1}, characteristic for vibration of aromatic ring; c) the band from 1 145 cm^{-1} given by valence vibration of >C=S group; d) the band from 1 400 cm^{-1} corresponding to deforming vibration of $=CH_2$ group; e) the band from 1 550 cm^{-1} corresponding to deforming vibration of —NH— group; f) the band from 1 670 cm^{-1} characteristic of >C=O group; g) in the region centered at 3 150 cm^{-1} there is a band corresponding to the valence vibration of the associated —NH— group.

These characteristic bands confirm the structure of acyl-thiosemicarbazides proposed on the basis of chemical analyses.

The IR spectra of the other acyl-thiosemicarbazides are similar to the IR spectrum presented in Fig. 1 and contain the same characteristic bands.

2.2. Testing of Mitodepressive Activity

The synthesised derivatives (containing 1-acyl thiosemicarbazidic group of specific reactivity and having in molecule two sulphur atoms, out of which one is thioureic and the other one thioetheric, and the benzimidazolic rest which is a heterocycle with one labile hidrogen atom and two nitrogen atoms, either with a pair of unparticipant electrons) could have a pharmacological activity either due to the molecular structure or due to specific functional groups.

Based on these considerations our first task was to investigate the mitodepressive activity of synthesized 1-acyl-thiosemicarbazides on radicle merisystems of *Lepidium sativum* L.

The mitodepressive activity was determined by studying the inhibition exerted on the growing of vegetable cell during the dividing process, i. e. radicle merisystems of *Lepidium sativum* L.

Because of the lack of solubility in water, the investigated derivatives were emulsified using methylcellulose and the tests were carried out by comparison with a series of medicaments usually used in oncological chemotherapy [14], [15].

The mitodepressive effect is shown in Table 2. It can be seen from this Table that all derivatives synthesized in the present work have a high inhibitory effect and that highest degree of inhibition is exhibited by 1-(benzimidazole-2-yl-mercaptoacetyl)-4-*o*-tolyl-thiosemicarbazide.

Table 2

Inhibition (%) on Lepidium sativum L.

No.	mg/ml				
	3,3	1,6	0,8	0,4	0,2
I	59	53	44	39	35
II	85	80	74	70	64
III	66	61	53	47	40
IV	75	69	64	58	55
V	69	66	61	55	48

The data reported in literature [16] recommend that the derivatives exhibiting a mitodepressive effect higher than 50% a vegetable screening to be considered for the higher stage of antitumorous screening.

The results obtained in the present work concerning the mitodepressive activity of some 1-acyl-4-aryl (alkenyl)-thiosemicarbazides incite us to investigate the next stage.

3. Conclusions

Five new 1-acyl-thiosemicarbazides were synthesized by reacting benzimidazolyl-2-mercapto-acethydrazide with isothiocyanates and their main characteristics were determined.

The proposed chemical structure was in each case verified by elementary analysis and confirmed by IR data.

All synthesized acyl-thiosemicarbazides were tested from the point of view of mitodepressive activity on radicle merisystems of *Lepidium sativum* L. The mitodepressive effect exhibited by these new derivatives allows their passing into the next stage of antitumorous screening.

Received, April 1, 1976

Polytechnic Institute, Jassy
Department of Organic and Macromolecular Chemistry and Medical and Pharmaceutic Institute, Jassy

REFERENCES

1. Budeanu C. H., Rusu G., Cojocaru Z., Nistor C., Rev. medico-chirurgicală (in press.).
2. Budeanu C. H., Budeanu El., Rev. Univ. „Al. I. Cuza" şi a Inst. polit., Iaşi, I, *1—2*, 111 (1954).
3. Budeanu C. H., Budeanu El., Toma A., St. şi cerc. de chimie, filiala Iaşi, Acad. R. P. R., VII, *1*, 63 (1956).
4. Budeanu El., Budeanu C. H., Ciugureanu C., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, XIII, *2*, s. I C, Chimie, 155 (1967).
5. Budeanu C. H., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, XIII, *2*, s. I C, Chimie, 179 (1967).
6. Budeanu C. H., Ciugureanu C., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, XIV, *1*, s. I C, Chimie, 81 (1968).
7. Budeanu El., Budeanu C. H., Ciugureanu C., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, XIV, *1*, s. I C, Chimie, 93 (1968).
8. Budeanu C. H., Ciugureanu C., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, XV, *2*, s. I C, Chimie, 145 (1969).
9. Budeanu C. H., Ciugureanu C., An. şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, XVI, *2*, s. I C, Chimie, 135 (1970).
10. Budeanu C. H., Gavriliuc A., Lucr. şt. Inst. polit. Galaţi, IV, 75 (1970).
11. Budeanu C. H., Gheorghe El., An. şt. Univ., „Al. I. Cuza", Iaşi, XIX, *1*, s. I C, Chimie, 59 (1973).
12. Buu-Hoï N. P., Xuong N. G., Bull. Soc. Chim. France, *2*, 363 (1956).
13. Blanz E., J. Med. Chem., 13, *6*, 1 124 (1970).
14. Gagiu Fl., Cacoveanu Al., Nistor C., Pharmazie, *4*, 135 (1972).
15. Arieşan V., Cojocaru Z., Ghiran D., Ghindriş E., Iuga N., Gagiu Fl., Nistor C., Cacoveanu Al., Farmacia, *6*, 357 (1973).
16. Maral R., Ganter R., Bull. Cancer., *2*, 201 (1966).

CERCETĂRI ÎN SERIA UNOR HETEROCICLI PENTAGONALI CU AZOT

Sinteza și testarea activității mitodepresive a unor noi 1-acil-4-aril-tiosemicarbazide

(Rezumat)

S-au sintetizat cinci 1-acil-tiosemicarbazide noi care au fost caracterizate structural și testate din punct de vedere al activității mitodepresive pe meristeme radiculare de *Lepidium sativum* L.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 3—4, 1976
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. C. 54 – 92 : 541.6

ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF THE 5-ETHYNYLACENAPHTHENE AND ITS DIMERS

BY

C. GHIRVU, MARIANA PĂSTRĂVANU and I. COCÎRLĂ

1. Introduction

The synthesis of 5-ethynylacenaphthene and its thermal polymerization, as well as the radical polymerization initiated by AIBN were reported in two previous papers [1], [2].

In this paper the obtained experimental results have been correlated with a quantum mechanical study on both the electronic structures and chemical stabilities of these compounds, by using the HMO calculations of the electronic structure indices of the 5-ethynylacenaphthene and its dimers [3].

The polymerization abilities of the dimers were estimated based on the marginal free valence indices as well as on the stabilization energies.

The calculating parameters have been selected so that the model for interpreting the electronic spectrum of monomer might lead to a fairly good agreement between the calculated transition energies and those experimentally found.

2. Results and Discussion

2.1. Stability and Reactivity

The systems considered in the present paper are given in Figs. 1 ... 3.

For the Hückel MO calculation the only parameters modified with respect to the standard ones are the followings : a) for the monomer : $\alpha_6 = \alpha_7 = \alpha - 0.2\,\beta$, $\beta_{12} = 1.2\,\beta$; b) for the systems *I* (dimer 1—3) and *II* (dimer 1—4) : $\alpha_8 = \alpha_9 = \alpha_{18} = \alpha_{19} = \alpha - 0.2\,\beta$; $\beta_{12} = \beta_{34} = 1.1\,\beta$; $\beta_{23} = 0.9\,\beta$. Here α and β are the standard parameters in the HMO method for the aromatic hydrocarbons. The electronic structure indices calculated by means of the above mentioned parameters can be seen in the molecular diagrams in Fig. 1 ... 3.

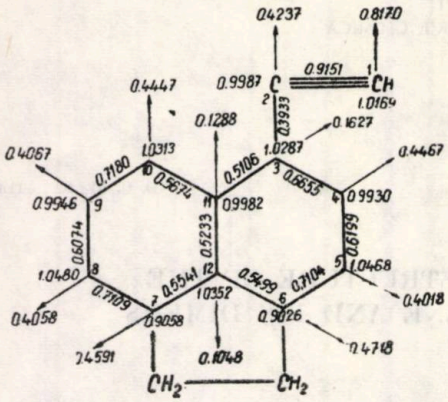


Fig. 1 — The molecular diagram of the 5-ethynylacenaphthene.

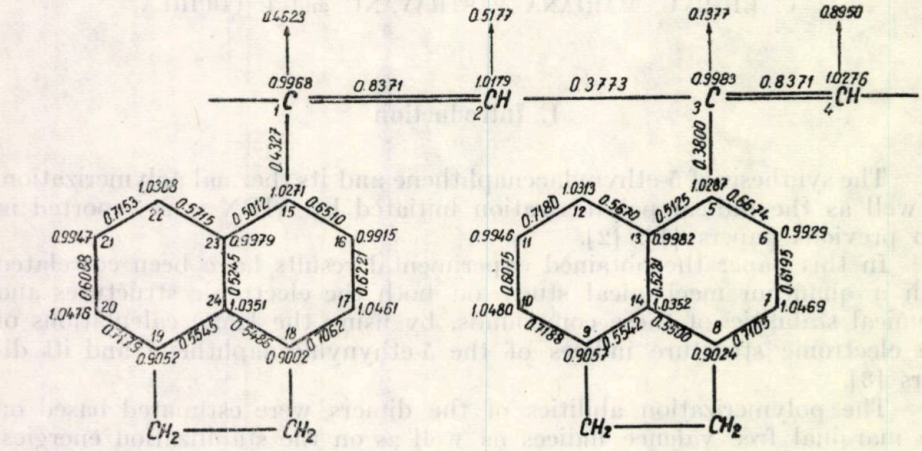


Fig. 2. — The molecular diagram of the 1—3 dimer (system *I*).

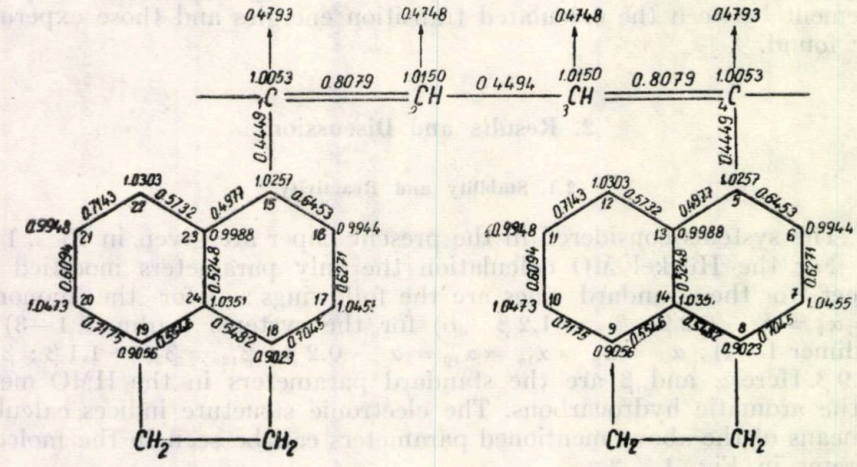


Fig. 3. — The molecular diagram of the 1—4 dimer (system *II*).

To estimate the overall reaction ability of the dimers the average marginal free valence index is used, $F_m = (F_a + F_b)/2$, where F_a and F_b denote the free valence indices of the carbon atoms 1 and 4, respectively (the carbon atoms at the dimer ends).

The values of these indices are 0.6786 and 0.4793 for the systems *I* (dimer 1—3) and *II* (dimer 1—4) respectively, which are indicative of the greater stability of the head-to-head dimer. This remark is supported by the previous experimental data [1], [2] as well as by other stability indices [4], such as the delocalization energy E_D, the energy of the highest occupied orbital E_{HO}, the energy of the lowest vacant orbital E_{LE} and the energy of the first electronic transition ΔE. These indices are listed in Table 1. As can obviously be seen these data indicate the system *I* to be more stable than the system *II*.

Table 1

Indices of the General Stability of the Systems I and II

System	F_m	$E_D(\beta)$	$E_{HO}(\beta)$	$E_{LE}(\beta)$	$E(\beta)$
I	0.6786	32.2116	0.3773	0.4663	0.8436
II	0.4793	32.2866	0.3036	0.4086	0.7122

2.2. The UV Spectrum

As mentioned above the parameters used for HMO calculation have been selected as to obtain an agreement as good as possible between the calculated π-electron transition energies and those obtained experimentally from the UV spectrum of the 5-ethynylacenaphthene.

As it is well known the electronic spectrum of an aromatic compound shows difficulties in interpreting at the HMO level of the molecular orbital theory. For this reason an approximate model is proposed in this paper by considering the naphthalene as the reference molecule. The three bands in the UV spectrum of the naphthalene [5] may be interpreted by using the diagram of the energy levels (Fig. 4) as follows.

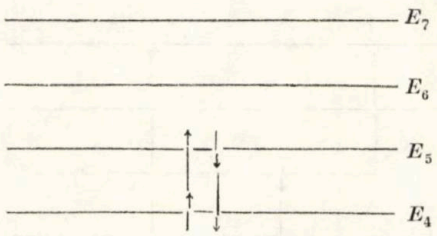


Fig. 4.— The last two occupied and the first two vacant molecular orbitals of the naphthalene.

The transition energies corresponding to the α and β bands, as denoted by Clar [6], are due to the configuration interaction [7] of the nearly degenerated states described by the molecular wave function ψ_{46} and ψ_{57}, obtained by electron transition between the levels E_4 and E_6, and E_5 and E_7, respectively. In this scheme the band is assumed to occur by the electronic transition $E_5 \rightarrow E_6$.

These transitions might be correlated semi-empirically with the differences $\Delta m = m_j - m_i$, where m_j and m_i are the coefficients of β in the orbital energies corresponding to that levels between which the transitions occur.

Table 2

Differences $m_i - m_j$, in β Units, and the Energies of Transition Found Experimentally, for Naphthalene

Band	Wave function	Energy of transition*)	Difference	The value of difference $m_i - m_j$ β units
α (I)	$1/\sqrt{2}(\psi_{46} - \psi_{57})$	3.95	$m_6 - m_5$	1.2360
β (II)	ψ_{56}	4.35	$m_7 - m_5$	1.6183
β (III)	$1/\sqrt{2}(\psi_{46} + \psi_{57})$	5.62	$m_6 - m_4$	1.6183

*) Found experimentally [5].

The Table 2 lists some data obtained from the naphthalene spectrum and correlated with differences $m_i - m_j$, given in β units (β denotes the standard resonance integral).

By using the correlation between the differences $m_i - m_j$ and the energy of transition value, estimated experimentally, three values may be found for β corresponding to the three bands. Thus, this correlation leads to $\beta_I = 2.441$ eV, $\beta_{II} = 3.519$ eV and $\beta_{III} = 3.473$ eV.

In the present paper a similar model is advanced for the spectrum of 5-ethynylacenaphthene using the diagram of the energy levels given in Fig. 5, where for the simplicity's sake, only the last two occupied and the first two vacant levels are given.

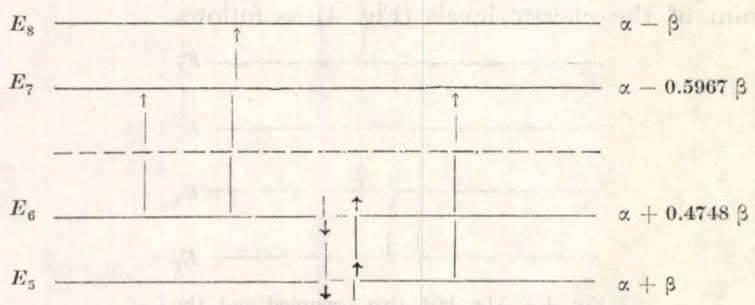


Fig. 5.— The last two occupied and the first two vacant levels of 5-ethynylacenaphthene.

According to our model, the second band in the electronic spectrum was correlated with the $E_6 \rightarrow E_7$ transition, to which a difference $\Delta m = 1.0715\,\beta$ corresponds. If we use the value $\beta_{II} = 3.519$ eV for a transition energy of 3.77 eV is obtained for that band.

To interpret the bands I and III, the transitions $E_6 \rightarrow E_8$ and $E_5 \rightarrow E_7$ are considered and correlated with the mean value of the corresponding Δm, that is $1/2\,[(m_7 - m_5) + (m_8 - m_6)]$, multiplied by β_I and β_{III}, respectively. The obtained results are summarized in Table 3 as well as the values of the transition energies found experimentally.

Table 3

The Calculated and Experimental Energies of Transition for 5-Ethynylacenaphthene

Band	Difference $m_i - m_j$	The value of difference β units	The used β value	Energy of transition [eV]	
				calculated	experimental
I	$1/2[(m_7 - m_5) + (m_8 - m_7)]$	1.5357	2.441	3.75	3.76
II	$m_7 - m_6$	1.0715	3.519	3.77	
III	$1/2\,[(m_7 - m_5) + (m_8 - m_7)]$	1.5357	3.473	5.33	5.53

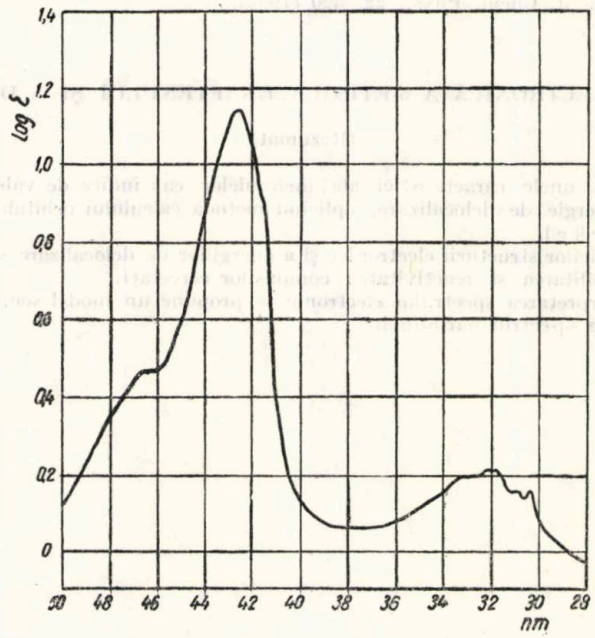


Fig. 6. — The UV spectrum of 5-Ethynylacenaphthene.

The UV spectrum of the 5-ethynylacenaphthene was recorded in cyclohexane on an UV-VIS Carl Zeiss Jena spectrophotometer.

The sample was synthesised and purified as described in the previous paper [1]. The spectrum (Fig. 6) shows two absorbtion bands at about 330 and 240 mμ, assigned as indicated in Table 3.

The agreement between the calculated and the experimental data suggested us to use same HMO calculating parameters for the study on the stability and reactivity, as described in § 2.1.

Received, July 21, 1975

Polytechnic Institute, Jassy,
Department of Physical Chemistry
and
Department of Organic and
Macromolecular Chemistry

REFERENCES

1. Simionescu Cr., Păstrăvanu M., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., *9*, 523 (1971).
2. Simionescu Cr., Păstrăvanu M., Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Chim., *6*, 505 (1972).
3. Hückel E., Z. Physik, **70**, 204 (1931); Ibid., **76**, 628 (1932).
4. Simon Z., *Biochimie Cuantică*. Ed. șt., Buc., 1973.
5. Sahini V. E., Ghirvu C. I., Rev. Roumaine Chim., **14**, 275 (1969).
6. Clar E., *Aromatische Kolenwasserstoffe*. Springer Verlag, Berlin, 1952.
7. Moffitt W., J. Chem. Phys., **22**, 320 (1954).

STRUCTURA ELECTRONICĂ A 5-ETINILACENAFTENULUI ȘI A DIMERILOR SĂI

(Rezumat)

Se prezintă unele caracteristici ale moleculelor ca: indice de valență liberă, ordin de legătură și energie de delocalizare, aplicînd metoda calculului orbitalelor moleculare în aproximația Hückel.

Pe baza indicilor structurii electronice și a energiilor de delocalizare se fac unele aprecieri privind stabilitatea și reactivitatea compușilor cercetați.

Pentru interpretarea spectrului electronic se propune un model semi-empiric folosind unii parametri din spectrul naftalinei.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXII (XXVI), Fasc. 3—4, 1976
Secţia II
CHIMIE şi INGINERIE CHIMICĂ

D. K. 541.48 : 547.544

SULFONIUMVERBINDUNGEN

II. ALKYLIERUNG VON THIOÄTHERN MIT TERTIÄREN ODER SEKUNDÄREN ALKOHOLE

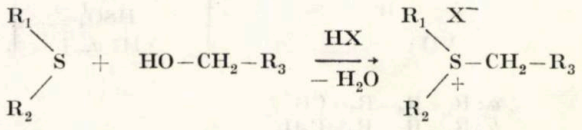
VON

AL. CAŞCAVAL
und
I. ZUGRĂVESCU

Korrespondierendes Mitglied der Akademie der Rumänischen Sozialistischen Republik

1. Einführung

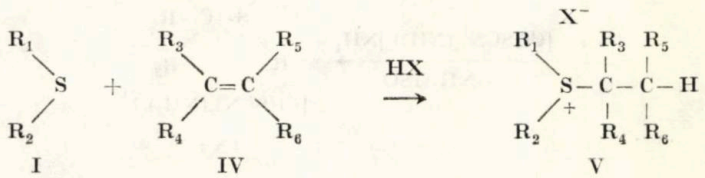
Die alifatisch-symmetrischen (I a) oder alifatisch-aromatischen (I b) Thioäthere können mit primären Alkohole (II) in saurer Katalyse alkyliert werden [1]...[3]:



I II III

a: $R_1 = R_2 =$ Alkyl
b: $R_1 =$ Alkyl; $R_2 =$ Aryl

A. Schöberl und G. Lunge [4], [5] auch H. Bosshard [6] haben entdeckt daß Sulfoniumverbindungen von Typus (V) durch Addition von Thioätheren (I) zu ungesättigten Verbindungen (IV) in saurer Katalyse werden können:



I IV V

Die obengenannten Verfasser nehmen an, daß in diesem Fall das Entstehen einiger Alkyl-carbenium Ionen durch die Protonierung ungesättigter Verbindungen (IV) möglich ist, die durch eine Reaktion mit (I) Sulfoniumverbindungen (V) ergeben.

Von diesen Voraussetzungen ausgehend haben wir uns gedacht, daß es interessant zu untersuchen wäre ob eine solche Reaktionen auch zwischen Thioätheren und anderen Verbindungen, die Alkyl-carbenium Ionen ergeben können, möglich wären. Wir richteten unsere Aufmerksamkeit auf ter-

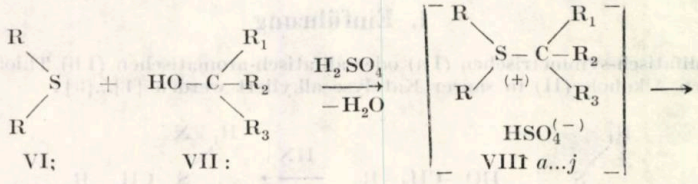
tiäre und sekundäre Alkoholen, welche in stark saurem Medium Alkylcarbenium Ionen ergeben können [7]. Die vorgängigen Ergebnisse wurden in einer kurzen Mitteilung veröffentlicht [8].

2. Ergebnisse

Man verwendete zwei tertiäre Alkohole: tert.-Butylalkohol (VII *a*) und Triphenylcarbinol (VII *b*) auch vier sekundäre Alkohole : Isopropylalkohol (VII *c*), Methylphenyl-carbinol (VII *d*), Diphenyl-carbinol (VII *e*) und Cyklohexanol (VII *f*).

Die Alkylierung von Thioäthern (VI *a* ... *c*) verlief wie erwartet. Man verwendete die obengenannnten Alkohole und Thioätheren in Essigsäure unter Einfluß von konz. Schwefelsäure und erhielt wasserlösliche Sulfoniumverbindungen (VIII *a* ... *j*) welche unter der Form von schwer löslichen Sulfoniumverbindungen (IX *a* ... *j*) — R e i n e c k e Salze — aus dem Medium abscheiden.

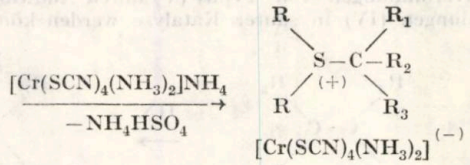
Die Reaktionen verlaufen nach dem allgemeinen Schema :



VI; VII : VIII *a*...*j*

a : R = CH_3
b : R = C_2H_5
c : R = nC_3H_7

a : $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$
b : $R_1 = R_2 = R_3 = C_6H_5$
c : $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = H$
d : $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_6H_5$; $R_3 = H$
e : $R_1 = R_2 = C_6H_5$; $R_3 = H$
f : $R_1 = H$; $R_2 + R_3 = (CH_2)_5$.



IX :

a : $R = R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$
b : $R = CH_3$; $R_1 = H$; $R_2 + R_3 = (CH_2)_5$
c : $R = C_2H_5$; $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$
d : $R = C_2H_5$; $R_1 = H$; $R_2 + R_3 = (CH_2)_5$
e : $R = nC_3H_7$; $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$
f : $R = nC_3H_7$; $R_1 = H$; $R_2 + R_3 = (CH_2)_5$
g : $R = C_2H_5$; $R_1 = R_2 = R_3 = C_6H_5$
h : $R = C_2H_5$; $R_1 = R_2 = CH_3$; $R_3 = H$
i : $R = C_2H_5$; $R_1 = CH_3$; $R_2 = C_6H_5$; $R_3 = H$
j : $R = C_2H_5$; $R_1 = R_2 = C_6H_5$; $R_3 = H$.

Im Fall des tert.-Butylalkohols (VII *a*) kann die Entstehung von tert.-Butylcarbenium-Ion in der ersten Stufe der Reaktion vorausgesetzt werden. In der zweite Stufe bildet sich Sulfoniumverbindungen (VIII *a*), die durch Ionenaustausch in (IX *a*) übergeht.

Denselben nukleofilen Substitutionsmechanismus des gesättigten Kohlenstoffs von Typus SN_1 kann man auch beim Triphenylcarbinol (VII *b*) voraussetzen während für die sekundären Alkohole (VII *c* ... *f*) der Reaktionsmechanismus als geschmicht $SN_1 + SN_2$ angesehen werden kann.

Die Alkylierungsreaktion von Thioäthern mit sekundären oder tertiären Alkohole ist sehr vorteilhaft bei der Synthese von Sulfoniumsalzen weil die Alkylierungsagenzien leicht zugänglich und die Arbeitsbedingungen mild sind.

3. Experimenteller Teil

a) *Dimethyl-tert.-butyl-sulfonium-Reinecke Salz (IX a)*

10 ml tert.-Butylalkohol und 10 ml Dimethyl-sulfid [9] werden durch Schütteln mit 15 ml Säuregemisch (konz. Schwefelsäure und Essigsäure 5/1 in Raumheiten) vermengt. Während dessen (15 Min.) wird das Reaktiongefäß mit Eis abgekühlt. Über Nacht läßt man das Gemenge bei Zimmertemperatur stehen, dann gießt in Eis und extrahiert mit Äther. In wässriger, saurer Lösung wird bis zum vollkommen Niederschlag eine frisch hergestellte Reinecke Salz - Lösung [10] hinzugefügt. Der Niederschlag wird abgesaugt mit viel Wasser auf dem Filter gewaschen, getrocknet un dann aus dem Alkohol umkristallisiert. Man erhält 10 g (23%) Produkt mit $F = 168° \ldots 170°C$. (Zerz.). $C_{10}H_{21}N_6S_5Cr$ (437). Ber., C : 27,45 ; H : 4,80 ; N : 19,22; Gef., C : 27,90 ; H : 5,00 ; N : 19,37.IR(KBr) : 2 090 cm^{-1}.

b) *Dimethyl-cyclohexyl-sulfonium-Reinecke Salz (IX b)*

5 ml Cyklohexanol, 5 ml Dimethyl-sulfid, 25 ml Essigsäure und 15 ml Säuregemisch ergeben, nach obiger, 6 g (19%) Produkt mit $F = 163°C$. $C_{12}H_{23}N_6S_5Cr$ (463), Ber., C: 31,10 ; H : 4,97 ; Gef., C: 31, 25 ; H: 4,82. IR(KBr) : 2 100, 3 140, 3 300 cm^{-1}.

c) *Diäthyl-tert.-butyl-sulfonium-Reinecke Salz (IX c)*

1 ml tert. -Butylalkohol, 1,7 ml Diäthyl-sulfid [11] löst man in 10 ml Essigsäure. Verwendet man 5 ml Säuregemisch erhält man 1,75 g (26%) Produkt mit $F = 124°...126°C$ (Zerz.). $C_{12}H_{25}N_6S_5Cr$ (465). Ber.: C : 30, 96 ; H : 5,37. Gef.: C : 31,20 ; H : 5,70.IR (KBr) : 2 090 cm^{-1}.

d) *Diäthyl-cyclohexyl-sulfonium-Reinecke Salz (IX d)*

2 ml Cyclohexanol, 2 ml Diäthyl-sulfid, 10 ml Essigsäure und 10 ml Säuregemisch ergeben 2 g Produkt (25%) mit $F = 144°C$ (Alkohol). Das Produkt ergibt keine Schmelzpunkterniedrigung in Vergleich zu dem nach der Methode von H. Bosshard [6] erhaltenen.

e) *Di-n-propyl-tert.-butyl-sulfonium-Reinecke Salz (IX e)*

1 ml tert.-Butylalkohol, 2,2 ml Di-*n*propyl-sulfid [12] in 10 ml Essigsäure mit 5 ml Säuregemisch ergeben 2 g (28%) Produkt mit $F = 120° \ldots 121°C$ (Zerz.). $C_{14}H_{29}N_6S_5Cr$ (493). Ber., C : 34,07 ; H : 5,88 ; N : 17,04.Gef., C : 33,66 ; H : 6,04 ; N : 17,50. IR(KBr) : 2 090 cm^{-1}.

f) *Di-npropyl-cyclohexyl-sulfonium-Reinecke Salz (IX f)*

3 ml Cyklohexanol, 5 ml Di-*n*propyl-sulfid, 10 ml Essigsäure und 10 ml Säuregemisch ergeben bei obiger Arbeitsweise 2,5 g (25%) Produkt mit $F = 136°C$ (Alkohol). $C_{16}H_{31}N_6S_5Cr$ (519).Ber., C: 36, 99 ; H: 5,97 ; N : 16,18 . Gef., C: 37,40 ; H: 6,31 ; N: 16,80.IR(KBr) : 2 086, 3 145, 3 280 cm^{-1}.

g) *Diäthyl-triphenylmethyl-sulfonium-Reinecke Salz (IX g)*

1,5 g Triphenylcarbinol [13], 1 ml Diäthyl-sulfid in 5 ml Essigsäure und 5 ml Säuregemisch ergeben 0,2 g Produkt (5,5%) mit $F = 101°C$. $C_{27}H_{31}N_6S_5Cr$ (651). Ber., C : 49,77 ; H : 4,76 . Gef., C : 49,32 ; H : 5,16 . IR(KBr) : 2 090, 1 590, 3 300 cm^{-1}.

h) *Diäthyl-isopropyl-sulfonium-Reinecke Salz (IX h)*

1 ml Isopropylalkohol, 1 ml Diäthyl-sulfid, 5 ml Essigsäure und 5 ml Säuregemisch ergeben 1 g (16,6%) Produkt mit $F = 155°C$ (Zerz.) . $C_{11}H_{23}N_6S_5Cr$ (451) . Ber., C : 29,26 ; H : 5,09 . Gef., C : 28,60 ; H : 5,19. IR(KBr) : 2 092 cm^{-1}.

i) *Diäthyl-methylphenylmethyl-sulfonium-Reinecke Salz (IX i)*

1 ml Methylphenylcarbinol [14], 1 ml Diäthyl-sulfid, 5 ml Essigsäure und 5 ml Säuregemisch ergeben 2 g Produkt (47,6%) mit $F = 124°C$. $C_{16}H_{25}N_6S_5Cr$ (513). Ber., C : 37,42 ; H : 4,87 . Gef., C : 37,69 ; H : 4,95. IR(KBr) 2 090, 1 590 cm^{-1}.

j) *Diäthyl-diphenylmethyl-sulfonium-Reinecke Salz (IX j)*

1,5 g Diphenylcarbinol [15], 1 ml Diäthyl-sulfid, 5 ml Essigsäure und 5 ml Säuregemisch ergeben 0,8 g (17,2%) Produkt mit $F = 128°C$. $C_{21}H_{27}N_6S_5Cr$ (575). Ber., C : 43,82 ; H : 4,69 . Gef., C : 43, 40 ; H : 4,77 . IR(KBr) : 2 100, 1 598 cm^{-1}.

Eingegangen am 7. November 1975

Technische Hochschule, Jassy, Lehrstuhl für organische und makromolekuläre Chemie

LITERATURVERZEICHNIS

1. Fichter F., Sjöstedt P., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **43**, 3 422 (1910).
2. Hinsberg O., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **69**, 492 (1936).
3. Haas O., Dougherty G., J. Am. Chem. Soc., **65**, 1 238 (1943).
4. Houben-Weyl Bd. IX, Georg Thieme, Stuttgart, 184 (1955).
5. Schöberl A., Lunge G., Liebigs Ann., *599*, 140 (1956).
6. Bosshard H., Helv. Chim. Acta, **55**, 32 (1972).
7. Olah G., Angew. Chem., **85**, 183 (1973).
8. Caşcaval Al., An. Şt. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, **19**, 112 (1973).
9. Böhne H., Krause W., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **82**, 426 (1949).
10. Dakin H. D., Org. Synth. Coll., **II**, 555 (1961).
11. Allan D. T., Cullum T. V., Dean R. A., Fidler F. A., J. Am. Chem. Soc., **73**, 3 627 (1951).
12. Bost R. W., Conn W. M., Org. Synth. Coll., **II**, 547 (1961).
13. Acree S. F., Ber. Dtsch. Chem. Ges., **37**, 2 755 (1904).
14. Gauthier D., Gauthier P., Bl [4], **53**, 325 (1933).
15. Gattermann L., *Die Praxis des organischen Chemikers*. 12. Aufl., Leipzig, 1914, 327.

SĂRURI DE SULFONIU

II. Alchilarea tioeterilor cu alcooli terţiari sau secundari

(Rezumat)

Se descrie o nouă metodă de alchilare a tioeterilor alifatici simetrici în care ca agent de alchilare s-au folosit alcooli terţiari sau secundari în cataliză acidă. Sărurile de sulfoniu s-au izolat sub formă de reineckaţi de sulfoniu.

1977 JAN 11

40822